



**Universidade Federal de Ouro Preto
Escola de Minas
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais**



Luísa Marques César

**“Efeito do nióbio sobre a formação de ferrita anômala em
aços hipereutetóides para concreto protendido”**

Ouro Preto

2026

Luísa Marques César

**“Efeito do nióbio sobre a formação de ferrita anômala em
aços hipereutotóides para concreto protendido”**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola de Minas
da Universidade Federal de Ouro Preto como parte
dos requisitos para a obtenção do Grau de Engenheira
Metalurgista.

Orientador: Dr. Rodrigo Rangel Porcaro

Coorientador: Dr. Geraldo Lúcio de Faria

Ouro Preto

2026

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

C421e César, Luisa Marques.

Efeito do nióbio sobre a formação de ferrita anômala em aços hipereutetóides para concreto protendido. [manuscrito] / Luisa Marques César. - 2026.

118 f.: il.: color., gráf., tab..

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Rangel Porcaro.

Coorientador: Prof. Dr. Geraldo Lúcio de Faria.

Monografia (Bacharelado). Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Graduação em Engenharia Metalúrgica .

1. Aços - Aço Hipereutetóide. 2. Nióbio. 3. Concreto protendido. 4. Transformações de fase (Física estatística). I. Porcaro, Rodrigo Rangel. II. Faria, Geraldo Lúcio de. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU 669

Bibliotecário(a) Responsável: Maristela Sanches Lima Mesquita - CRB-1716



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
REITORIA
ESCOLA DE MINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALURGICA E DE
MATERIAIS



FOLHA DE APROVAÇÃO

Luísa Marques César

**“Efeito do nióbio sobre a formação de ferrita anômala em
aços hipereutetóides para concreto protendido”**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de Engenheira Metalurgista

Aprovada em 29 de Julho de 2026

Membros da banca

[Dr.] - Rodrigo Rangel Porcaro - Orientador - Universidade Federal de Ouro Preto
[Dr.] - Geraldo Lúcio de Faria - Coorientador - Universidade Federal de Ouro Preto
[Dr.] - Nayara Aparecida Neres da Silva - Universidade Federal de Ouro Preto

Rodrigo Rangel Porcaro, orientador do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito na Biblioteca Digital de Trabalhos de Conclusão de Curso da UFOP em 16/28/2026.



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Rangel Porcaro, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 16/08/2026, às 11:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1164927** e o código CRC **87F4DCBC**.

AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar, alicerce que me colocou de pé em cada etapa da graduação e me conduziu a seguir em frente sem desistir diante dos obstáculos.

Aos meus pais, Lenice e Luiz Carlos, que com muito suor e debaixo de sol construíram a escada mais valiosa da minha edificação profissional, e cujas orações me trouxeram até aqui e seguem me conduzindo a horizontes cada vez mais distantes.

Ao meu avô, em memória, estrela que hoje me olha e que, durante toda a sua vida, foi um dos pilares mais importantes para mim; a saudade eterniza sua presença.

Aos meus professores, em especial Geraldo, Rodrigo, Nayara e Paulo Assis, por todo o apoio e pelos ensinamentos transmitidos, que contribuíram para meu crescimento profissional e pessoal.

À Universidade Federal de Ouro Preto, por todo o conhecimento adquirido e pelas oportunidades concedidas.

Ao meu namorado, Eduardo, pelo companheirismo, pela lealdade e pelo apoio em todos os momentos, mostrando-me todos os dias como é mais incrível crescer ao seu lado.

Aos meus amigos, que sempre estiveram presentes e me mostraram que "lar" é sobre quem nos faz sentir em casa, em especial Naílly, Fabíolla, Júllia, Ana Carolina, Wemerson e todos que estiveram nessa trajetória.

À minha melhor companheira de curso, Yasmim, com quem aprendi a genuinidade da amizade e tive o prazer de dividir as conquistas e o peso do processo; a graduação só foi inesquecível por tê-la vivenciado ao seu lado.

RESUMO

A produção de aços destinados à aplicação em concreto protendido, na forma de fios e cordoalhas, envolve a fabricação de arames com alto teor de carbono por meio de um processo de trefilação a frio, partindo do fio-máquina que foi previamente laminado a quente. Esses materiais são concebidos para apresentar elevada resistência à tração e boa capacidade de deformação. No entanto, a busca por maior resistência mecânica no fio-máquina enfrenta um desafio tecnológico imposto por um limite industrial do processo de resfriamento. Como a extração de calor ocorre a partir da superfície em direção ao núcleo do fio-máquina, a taxa de resfriamento efetivamente alcançada é maior próxima à superfície e menor nas regiões mais internas. Nessas regiões de resfriamento mais lento, o teor de carbono desses aços, situado além da composição eutetóide, favorece a formação indesejada de fases e constituintes, como cementita e ferrita anômala, prejudicando o desempenho final dos produtos. Como alternativa viável, explorou-se a adição de nióbio ao aço de alto carbono em razão de seu efeito já conhecido de refinamento do grão austenítico e de melhoria da resistência mecânica, investigando-se, a partir desse refinamento, se ele também influenciaria a extensão ou a natureza da formação desses constituintes indesejados. Nesse contexto, foram fabricados dois aços hipereutetóides para concreto protendido, um com nióbio (C-Mn-Nb, $\approx 0,03\%$ Nb) e outro sem (C-Mn), ambos produzidos em escala industrial na forma de fio-máquina com 13 mm de diâmetro. No estado de entrega, a caracterização envolveu microscopia óptica e eletrônica de varredura, quantificação da ferrita anômala, do espaçamento interlamelar, do tamanho das colônias perlíticas e do grão austenítico prévio, além de ensaios de microdureza Vickers ao longo da seção longitudinal. Após tratamentos térmicos em dilatômetro, com taxas de resfriamento de 1 °C/s e 7,5 °C/s, avaliaram-se as transformações de fase, a evolução microestrutural e a microdureza. Simulações no MatCalc® confirmaram o caráter hipereutetóide dos aços e as condições para precipitação de cementita pró-eutetóide em condições de equilíbrio. Um modelo de difusão de carbono, implementado no MATLAB® com base na segunda lei de Fick, revelou que o crescimento da cementita nos contornos de grão empobrece em carbono a austenita imediatamente adjacente, viabilizando a formação de ferrita anômala, com maior fração na região central da seção transversal do fio-máquina. O nióbio promoveu refinamento do grão austenítico e das colônias perlíticas, resultando em maior homogeneidade microestrutural e de microdureza ao longo da seção longitudinal, sem, no entanto, evidenciar efeito significativo sobre a fração de ferrita anômala formada.

Palavras-chave: Aços Hipereutetóides; Nióbio; Ferrita Anômala; Concreto Protendido; Transformações de Fase.

ABSTRACT

The production of steels for prestressed concrete applications, in the form of wires and strands, involves manufacturing high-carbon wires through a cold drawing process, starting from hot-rolled wire rod. These materials are designed to exhibit high tensile strength and good deformation capacity. However, the pursuit of higher mechanical strength in wire rod faces a technological challenge imposed by an industrial limitation of the cooling process. Since heat extraction occurs from the surface toward the core of the wire rod, the cooling rate effectively achieved is higher near the surface and lower in the innermost regions. In these more slowly cooled regions, the carbon content of these steels, situated above the eutectoid composition, favors the undesired formation of phases and constituents, such as cementite and anomalous ferrite, impairing the final performance of the products. As a viable alternative, the addition of niobium to high-carbon steel was explored due to its already known effect of refining the austenitic grain and improving mechanical strength, investigating, based on this refinement, whether it would also influence the extent or nature of the formation of these undesired constituents. In this context, two hypereutectoid steels for prestressed concrete were manufactured, one with niobium (C-Mn-Nb, $\approx 0.03\%$ Nb) and one without (C-Mn), both produced on an industrial scale as 13 mm diameter wire rod. In the as-received condition, characterization included optical and scanning electron microscopy, quantification of anomalous ferrite, interlamellar spacing, pearlite colony size and prior austenite grain size, as well as Vickers microhardness testing along the longitudinal section. After heat treatments in a dilatometer, at cooling rates of 1 °C/s and 7.5 °C/s, phase transformations, microstructural evolution and microhardness were evaluated. MatCalc® simulations confirmed the hypereutectoid character of the steels and the conditions for proeutectoid cementite precipitation under equilibrium conditions. A carbon diffusion model, implemented in MATLAB® based on Fick's second law, revealed that cementite growth at the grain boundaries depletes the immediately adjacent austenite in carbon, enabling the formation of anomalous ferrite, with a higher fraction in the central region of the wire rod cross-section. Niobium promoted refinement of the austenitic grain and pearlite colonies, resulting in greater microstructural and microhardness homogeneity along the longitudinal section, without, however, showing a significant effect on the fraction of anomalous ferrite formed.

Keywords: Hypereutectoid Steels; Niobium; Anomalous Ferrite; Prestressed Concrete; Phase Transformations.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Diagramas de fases ferro-elementos de liga: a) Tipo 1: campo γ -aberto; b) Tipo 2: campo γ -expandido.....	17
Figura 3.2 - Diagramas de fases ferro-elementos de liga: c) Tipo 3: campo γ -fechado; d) Tipo 4: campo γ -contraído	17
Figura 3.3 - Tamanho do grão austenítico em diferentes temperaturas de austenitização e distribuição desses	19
Figura 3.4 - Tamanho do grão austenítico em relação à temperatura de austenitização para um aço com nióbio e.....	19
Figura 3.5 - (1) Maior refinamento do espaço interlamelar em fios que apresentam Nb como elemento de liga; (2).....	20
Figura 3.6 – Estágios de processamento onde há precipitação de nióbio como carboneto (NbC).....	21
Figura 3.7 - (a) aumento do tamanho do grão austenítico em função da temperatura; (b) aumento da solubilidade.....	22
Figura 3.8 - Influência do Nb na redução de área em razão da deformação verdadeira, sendo V1 e V2 os aços, VN é o aço com acréscimo de vanádio e N1, N2, N3 e N4 são os aços com acréscimo de Nb.....	24
Figura 3.9 - Relação entre a temperatura final de laminação e os limites de escoamento e resistência dos aços com	25
Figura 3.10 - Relação entre o espaçamento interlamelar perlítico e a tensão limite de escoamento em aços alto carbono	25
Figura 3.11 - Relação entre o limite de escoamento e o inverso da raiz quadrada do espaçamento interlamelar.....	26
Figura 3.12 - Espaçamento interlamelar perlítico do aço alto carbono para oito ciclos de resfriamento distintos (condições A a H), com intervalo de confiança de 95%.....	28
Figura 3.13 - Limite de resistência à tração do aço alto carbono para oito ciclos de resfriamento distintos (condições A a H), com intervalo de confiança de 95%.....	28

Figura 3.14 - Espaçamento interlamelar perlítico do aço alto carbono em função da posição na seção transversal (centro, 1/4 do raio e borda), com intervalo de confiança de 95%.....	29
Figura 3.15 - Relação entre o espaçamento interlamelar (λ) e o super- resfriamento.	32
Figura 3.16 - Diagrama de fases Ferro-Cementita.....	33
Figura 3.17 - Regiões de temperatura e composição em que as reações de ferrita, cementita, perlita e bainita são	34
Figura 3.18 - Ferrita convencional de contorno de grão (α) e ferrita anômala (α') em aços hipereutetóides,.....	38
Figura 3.19 - Frações de fase em equilíbrio calculadas no MatCalc® em função da temperatura para um aço	41
Figura 3.20 - Representação esquemática do domínio computacional unidimensional, do perfil de concentração	43
Figura 4.1 - Fluxograma representativo das etapas de avaliação dos efeitos da adição de nióbio em aço alto.....	50
Figura 4.2 - Representação esquemática das posições de amostragem ao longo da seção transversal do fio	52
Figura 4.3 - Representação esquemática das posições de amostragem empregadas na medição do tamanho de	54
Figura 4.4 - Forno tubular de atmosfera controlada empregado na técnica de oxidação por contraste para.....	55
Figura 4.5 - Etapas do procedimento de quantificação do tamanho de colônia de perlita por análise de imagem: (1).....	56
Figura 4.6 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com aumento de 15000 vezes,	57
Figura 4.7 - Etapas do procedimento de quantificação da fração de ferrita anômala por análise de imagem: (1).....	58

Figura 4.8 - - Dilatômetro de têmpera R.I.T.A. L78 (Linseis): (a) vista geral do equipamento, instalado no.....	59
Figura 4.9 - Representação esquemática do equipamento e da técnica de soldagem do termopar tipo K na.....	60
Figura 4.10 - Representação esquemática do processo de austenitização, com indicação dos comprimentos.....	62
Figura 4.11 - Representação esquemática dos ciclos térmicos de austenitização e resfriamento contínuo	63
Figura 5.1 - Microestruturas do aço C-Mn no estado de entrega, nas regiões (a) superfície, (b) meio-raio e (c).....	69
Figura 5.2 - Microestruturas do aço C-Mn nas regiões (a) superfície, (b) meio-raio e (c) centro, após revelação.....	69
Figura 5.3 - Microestruturas do aço C-Mn nas regiões (a) superfície, (b) meio-raio e (c) centro, obtidas por	71
Figura 5.4 - Detalhe das microestruturas do aço C-Mn nas regiões (a) superfície, (b) meio-raio e (c) centro,.....	71
Figura 5.5- Microestruturas do aço C-Mn-Nb no estado de entrega, nas regiões (a) superfície, (b) meio-raio e (c).....	72
Figura 5.6 - Microestruturas do aço C-Mn-Nb nas regiões (a) superfície, (b) meio-raio e (c) centro, após	72
Figura 5.7 - Microestruturas do aço C-Mn-Nb nas regiões (a) superfície, (b) meio-raio e (c) centro, obtidas por	72
Figura 5.8- Detalhe das microestruturas do aço C-Mn-Nb nas regiões (a) superfície, (b) meio-raio e (c) centro,.....	73
Figura 5.9 - Comparação entre as frações de ferrita anômala nas regiões de superfície, meio-raio e centro dos.....	76
Figura 5.10- Comparação entre os tamanhos médios das colônias de perlita nas regiões de	

superfície, meio-raio e	77
Figura 5.11 - Comparação entre os espaçamentos interlamelares perlíticos nas regiões de superfície, meio-raio e	78
Figura 5.12 - Comparação entre as microdurezas Vickers nas regiões de superfície, meio-raio e centro dos aços C.....	79
Figura 5.13 - Micrografias dos grãos austeníticos prévios dos aços (a) C-Mn e (b) C-Mn-Nb austenitizados a 1150	81
Figura 5.14 - Comparação entre os tamanhos de grão austenítico prévio dos aços C-Mn e C-Mn-Nb austenitizados	82
Figura 5.15 - Curvas dilatométricas de resfriamento obtidas para o aço C-Mn submetido às taxas de resfriamento de (a) 1 °C/s e (b) 7,5 °C/s.....	85
Figura 5.16 - Curvas dilatométricas de resfriamento obtidas para o aço C-Mn-Nb submetido às taxas de resfriamento de (a) 1 °C/s e (b) 7,5 °C/s	86
Figura 5.17 - Microestruturas do aço C-Mn resfriado a 1 °C/s: (a) microscopia óptica com aumento de 200 vezes;.....	87
Figura 5.18 - Microestrutura do aço C-Mn resfriado a 1 °C/s, obtida por microscopia eletrônica de varredura com	88
Figura 5.19 - Microestruturas do aço C-Mn resfriado a 7,5 °C/s: (a) microscopia óptica com aumento de 200 vezes;	88
Figura 5.20 - Microestrutura do aço C-Mn resfriado a 7,5 °C/s, obtida por microscopia eletrônica de varredura com.....	89
Figura 5.21 - Microestruturas do aço C-Mn-Nb resfriado a 1 °C/s: (a) microscopia óptica com aumento de 200.....	89
Figura 5.22 - Microestrutura do aço C-Mn-Nb resfriado a 1 °C/s, obtida por microscopia eletrônica de varredura.....	90
Figura 5.23 - Microestruturas do aço C-Mn-Nb resfriado a 7,5 °C/s: (a) microscopia óptica com aumento de 200.....	90

Figura 5.24- Microestrutura do aço C-Mn-Nb resfriado a 7,5 °C/s, obtida por microscopia eletrônica de varredura.....	91
Figura 5.25 - Comparação entre as frações de ferrita anômala nas amostras dos aços C-Mn e C-Mn-Nb submetidas	92
Figura 5.26 - Comparação entre os tamanhos de colônia de perlita nas amostras dos aços C-Mn e C-Mn-Nb	94
Figura 5.27 - Comparação entre os espaçamentos interlamelares de perlita nas amostras dos aços C-Mn e C-Mn-Nb	95
Figura 5.28 - Comparação entre as microdurezas Vickers das amostras dos aços C-Mn e C-Mn-Nb submetidas às.....	97
Figura 5.29 - Simulações termodinâmicas de equilíbrio no MatCalc® para: (a) aço C-Mn, frações de austenita,.....	100
Figura 5.30 - Simulações termodinâmicas fora do equilíbrio no MatCalc® a 1 °C/s: aço C-Mn, (a) frações	102
Figura 5.31- Resultados do modelo de difusão de carbono para o aço C-Mn durante resfriamento contínuo a 1 °C/s	104
Figura 5.32 - Resultados do modelo de difusão de carbono para o aço C-Mn-Nb durante resfriamento contínuo a 1.....	104
Figura 5.33 - Gradiente de carbono na austenita em função da posição e da temperatura durante resfriamento a 1.....	105
Figura 5.34 - Comparativo entre a extensão da região termodinamicamente permissiva e a espessura cineticamente	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Parâmetros de dureza Vickers, tamanho de colônia de perlita e espaçamento interlamelar em função de diferentes taxas de resfriamento	30
Tabela 4.1 - Composição química (% em massa) dos aços deste trabalho	51
Tabela 4.2 - Propriedades mecânicas do fio-máquina com 13,00mm de diâmetro	51
Tabela 5.1 - Composições químicas dos aços C-Mn e C-Mn-Nb estudados neste trabalho (% em peso).....	68
Tabela 5.2 -Temperaturas críticas de transformação de fase obtidas por dilatometria para os aços C-Mn e C-Mn-Nb	87
Tabela 5.3 – Temperaturas críticas de transformação no equilíbrio, obtidas no MatCalc®.....	99

LISTA DE SÍMBOLOS

A_{1i}	- Temperatura de início da transformação eutetóide
A_{1f}	- Temperatura de término da transformação eutetóide
A_{cm}	- Temperatura acima da qual o aço se encontra completamente austenitizado
A_{r1}	- Temperatura de término da decomposição da austenita no resfriamento
A_{r3}	- Temperatura de início da decomposição da austenita no resfriamento
C_0	- Teor nominal de carbono do aço
C_γ	- Teor de carbono na austenita
$C_{\gamma,local}$	- Teor de carbono na austenita na posição da interface em crescimento
$C_{\gamma/\alpha eq}$	- Teor de carbono de equilíbrio da austenita em coexistência com a ferrita
$C_{\gamma/\theta eq}$	- Teor de carbono de equilíbrio da austenita em coexistência com a cementita
D	- Coeficiente de difusão
D_0	- Fator pré-exponencial da relação de Arrhenius
D_γ	- Coeficiente de difusão do carbono na austenita
d_i	- Diâmetro inicial
d_f	- Diâmetro final
F_o	- Número de Fourier
G_t	- Energia livre de Gibbs total do sistema
G_m	- Energia livre de Gibbs molar de uma fase
h_α	- Espessura da ferrita anômala
k	- Constante de Hall-Petch
k_α	- Mobilidade efetiva da interface ferrita e austenita
$k_{\alpha,ref}$	- Mobilidade de interface na temperatura de referência
L	- Comprimento total do domínio de simulação
L_0	- Comprimento inicial do corpo de prova (dilatometria)
m	- Expoente fenomenológico do modelo cinético de crescimento
N_x	- Número de pontos espaciais da malha de discretização
Q	- Energia de ativação para difusão do carbono na austenita
Q_α	- Energia de ativação efetiva da mobilidade de interface
R	- Constante universal dos gases
T	- Temperatura
T_{ref}	- Temperatura de referência da mobilidade de interface

t - Tempo

$v\alpha$ - Velocidade de avanço da interface ferrita e austenita

x - Coordenada espacial

x_i - Teor global do elemento i na liga

ΔC - Diferença entre o teor de carbono local e o teor de carbono de equilíbrio (critério termodinâmico)

$\Delta L/L_0$ - Variação relativa de comprimento

Δt - Passo de tempo da discretização

Δx - Espaçamento da malha de discretização espacial

ε - Deformação verdadeira

λ - Espaçamento interlamelar perlítico

σ - Resistência à tração

σ_0 - Tensão de fricção

LISTA DE SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM - American Society for Testing and Materials

CCC - Cúbica de Corpo Centrado

CFC - Cúbica de Faces Centradas

DEMET - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

EM - Escola de Minas

IC - Iniciação Científica

JIS - Japanese Industrial Standards

LTM - Laboratório de Tratamentos Térmicos e Microscopia Óptica

LVDT - Linear Variable Differential Transducer (Transdutor Diferencial de Variável Linear)

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MO - Microscopia Óptica

Nb - Nióbio

NbC - Carboneto de Nióbio

Nb(C,N) - Carbonitreto de Nióbio

REDEMAT - Rede Temática em Engenharia de Materiais

TCC - Trabalho de Conclusão de Curso

TCT - Tetragonal de Corpo Centrado

TRC - Transformação em Resfriamento Contínuo

UFOP - Universidade Federal de Ouro Preto

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	3
1 INTRODUÇÃO.....	13
2 OBJETIVOS.....	16
2.1 Objetivo Geral.....	16
2.2 Objetivos Específicos	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 Efeito da Adição de Nióbio em Aços Alto Carbono Hipereutetóides	17
3.2 Efeito da Taxa de Resfriamento sobre a Microestrutura e as Propriedades Mecânicas de Aços Alto Carbono	27
3.3 Precipitação de Cementita Pró-Eutetóide e o Empobrecimento em Carbono na Austenita em Aços Hipereutetóides	33
3.4 Formação e Características da Ferrita Anômala nos Contornos de Grão Austeníticos.....	37
3.5 Simulação Termodinâmica de Fases em Aços Hipereutetóide	40
3.6 Modelagem da Difusão de Carbono nos Contornos de Grão Austenítico	42
4 MATERIAIS E MÉTODOS	48
4.1 Descrição Geral	48
4.2 Materiais	50
4.3 Caracterização do Estado de Entrega	51
4.3.1 Caracterização química	51
4.3.2 Caracterização microestrutural.....	51
4.3.2.1 Tamanho das colônias de perlita.....	51
4.3.2.2 Espaçamento interlamelar perlítico.....	54
4.3.2.3 Quantificação da ferrita anômala	56
4.3.3 Ensaio de microdureza.....	57
4.4 Efeito da Taxa de Resfriamento	58

4.4.1	Dilatometria.....	58
4.4.2	Austenitização das amostras	59
4.4.3	Resfriamento das amostras.....	61
4.4.4	Tamanho de grão austenítico.....	62
4.4.5	Transformações de fase	63
4.4.6	Caracterização microestrutural.....	64
4.4.7	Microdureza	64
4.5	Simulação Termodinâmica e Modelagem Computacional.....	65
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1	Caracterização do Estado de Entrega	67
5.1.1	Caracterização química.....	67
5.1.2	Caracterização microestrutural.....	68
5.1.3	Microdureza	77
5.2	Efeito da Taxa de Resfriamento	79
5.2.1	Tamanho do grão austenítico	79
5.2.2	Transformações de fase (curvas de dilatométrica)	83
5.2.3	Caracterização microestrutural.....	86
5.2.4	Microdureza	95
5.3	Simulação Termodinâmica no Equilíbrio	98
5.4	Modelagem Computacional: Redistribuição de Carbono e Formação de Ferrita Anômala	102
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	106
7	CONCLUSÕES.....	108
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	111

1 INTRODUÇÃO

Em engenharia civil, o termo protensão é uma técnica amplamente utilizada com o objetivo de melhorar a resistência mecânica e o comportamento estrutural de elementos de construção como lajes, pontes e vigas. Tal procedimento consiste na aplicação de uma força denominada força de protensão, transmitida aos elementos por meio de cordoalhas de aço (Veríssimo; Júnior, 1998). O concreto possui resistência à compressão maior do que a resistência à tração, em decorrência da natureza intrínseca do material, pois é composto de agregados e de uma pasta de cimento que os envolve, formando uma matriz sólida resistente à compressão; entretanto, sob forças de tração, as forças de aderência entre agregados e matriz podem ser superadas, o que provoca a separação dos elementos e torna o concreto suscetível à formação de trincas, cuja propagação é facilitada em materiais mais frágeis (Veríssimo; Júnior, 1998). A protensão é aplicada com o intuito de contrabalancear essa fragilidade à tração por meio da aplicação de forças em cordoalhas de aço antes da concretagem; após a cura e a aderência entre concreto e armaduras, essas forças são cessadas, gerando um estado de compressão prévio que contrapõe as tensões de tração surgidas sob cargas externas, prevenindo a formação de trincas e contribuindo para a resistência mecânica e a rigidez da estrutura, além de reduzir a probabilidade de corrosão (Veríssimo; Júnior, 1998).

O contexto histórico da técnica remonta à criação do cimento Portland, na Inglaterra, em 1824; em 1877, o americano Hyatt realizou ensaios que permitiram compreender o efeito da aderência entre concreto e cordoalhas devido ao tracionamento. Em 1919, na Alemanha, K. Wettstein fabricou painéis de concreto protendido com cordas de aço de alta resistência, e em 1923 R. H. Dill, nos Estados Unidos, reconheceu a necessidade de fios de alta resistência sob tensões elevadas para superar as perdas de protensão. O engenheiro francês Eugène Freyssinet teve papel fundamental nesse desenvolvimento, aplicando a protensão em 1924 e apresentando, em 1928, um trabalho abrangente sobre o tema, incluindo a importância de altas tensões no aço para garantir um efeito duradouro da protensão (Veríssimo; Júnior, 1998).

Fios e cordoalhas para concreto protendido são fabricados a partir de aços alto carbono trefilados a frio, partindo do fio-máquina previamente laminado a quente, devendo conciliar elevada resistência à tração, da ordem de 1800 MPa, com adequada ductilidade e boa capacidade de deformação (Veríssimo; Júnior, 1998; Pessoa, 2022). Essa combinação de aço de alto carbono com elementos de liga busca obter resistência mecânica elevada, boa aderência ao concreto, maior resistência à corrosão e comportamento favorável pós-trincamento,

contribuindo para o desempenho, a segurança e a durabilidade das estruturas protendidas. O desempenho mecânico desses aços é governado pela microestrutura perlítica, sendo o espaçamento interlamelar o principal parâmetro controlador da resistência, em razão da densidade de interfaces ferrita/cementita que dificultam a movimentação de discordâncias (Hyzak; Bernstein, 1976; Krauss, 2005). Além da adição de elementos de liga, atingir propriedades mecânicas como resistência à tração, ductilidade e tenacidade durante a trefilação exige tratamentos térmicos e/ou termomecânicos adequados, envolvendo aquecimento e resfriamento controlados em diferentes taxas; no presente trabalho, tais procedimentos foram realizados no dilatômetro.

Como alternativa para aprimorar a microestrutura desses aços, a adição de nióbio (Nb) tem sido explorada, uma vez que precipitados de Nb(C,N) restringem o crescimento do grão austenítico e, em solução sólida, o Nb retarda a nucleação da perlita por efeito de arraste de soluto (Jarreta, 2017; Bhadeshia; Honeycombe, 2017). Segundo Jarreta (2017), o acréscimo de nióbio em aços alto carbono trefilados também melhora a soldabilidade do aço e confere maior homogeneidade das propriedades mecânicas, o que é essencial em fios e cabos. Estudos recentes demonstraram ainda que mesmo adições muito pequenas de Nb em aços hipereutetóides promovem refinamento do espaçamento interlamelar perlítico e das colônias de perlita, além de exercer efeito de arraste sobre os átomos de carbono (Tong *et al.*, 2024).

A busca por maior resistência mecânica no fio-máquina enfrenta, contudo, um desafio tecnológico imposto por um limite industrial do processo de resfriamento. Como a extração de calor ocorre a partir da superfície em direção ao núcleo do fio-máquina, a taxa de resfriamento efetivamente alcançada é maior próxima à superfície e menor nas regiões mais internas. Nessas regiões de resfriamento mais lento, o teor de carbono desses aços, situado além da composição eutetóide, favorece a formação indesejada de fases e constituintes pró-eutetóides nos contornos de grão austenítico. Em razão do teor de carbono desses aços situar-se ligeiramente acima da composição eutetóide (0,82% em peso), seria esperada, com base apenas na composição química, a formação de uma rede contínua de cementita pró-eutetóide ao longo desses contornos, o que comprometeria a tenacidade e a trefilabilidade do material. No entanto, a análise por microscopia eletrônica de varredura desses aços, após ataque com reativo Nital 2%, revela que o constituinte presente nos contornos de grão apresenta baixo relevo, comportamento característico da ferrita, e não da cementita, que por reagir mais lentamente ao reativo apresentaria alto relevo. Trata-se de uma fase macia, dúctil e relativamente fraca, facilmente deformada sob tensão, cuja morfologia, poligonal, em placas, em blocos ou acicular, é

influenciada pela taxa de resfriamento, pela composição química e pela presença de elementos de liga; sua presença no estado de entrega está associada à descarbonetação e às baixas taxas de resfriamento ao longo do processo de fabricação do fio-máquina, sendo mais expressiva em regiões de resfriamento mais lento.

A composição química hipereutetóide poderia sugerir a formação de cementita nos contornos de grão; entretanto, estudos em aços hipereutetóides mostram que o constituinte formado é a ferrita anômala (Chairuangsi; Edmonds, 2000), cuja ocorrência é explicada pelo mecanismo de difusão de carbono associado ao crescimento da cementita pró-eutetóide: sua precipitação inicial nos contornos consome carbono da austenita imediatamente adjacente, gerando um gradiente de concentração que empobrece localmente essa região, mesmo que a composição global do aço permaneça hipereutetóide (Chairuangsi; Edmonds, 2000). Quando esse empobrecimento é suficiente para que a austenita adjacente à interface atinja condições termodinâmicas favoráveis à nucleação de ferrita, forma-se um constituinte denominado ferrita anômala, resultante do crescimento não cooperativo de ferrita e cementita em condições nas quais a força motriz é insuficiente para o estabelecimento da transformação eutetóide lamelar (Chairuangsi; Edmonds, 2000). Miyamoto, Karube e Furuhaara (2016), estudando aços eutetóides e hipereutetóides, mostraram que esse fenômeno é mais pronunciado em teores de carbono próximos ao ponto eutetóide, nos quais essa redução local é suficiente para que o teor de carbono na austenita adjacente caia abaixo do valor de equilíbrio austenita/ferrita, confirmando o caráter estritamente localizado desse mecanismo. Até o momento, não foram identificados na literatura trabalhos que tenham investigado especificamente a formação de ferrita anômala em fio-máquina de aço alto carbono, o que reforça a relevância do presente estudo.

Apesar de a formação de ferrita anômala nos contornos de grão austenítico prévio não ser um tema muito estudado na literatura sobre aços alto carbono microligados ao nióbio, este constituinte foi identificado e caracterizado nos aços investigados neste trabalho. Nesse contexto, o objetivo desta investigação é avaliar o efeito da adição de nióbio na evolução microestrutural de dois aços alto carbono hipereutetóides destinados à fabricação de fio-máquina para concreto protendido, sendo um deles o aço C-Mn-Nb, com aproximadamente 0,03% de Nb em massa, e o outro o aço C-Mn, isento desse elemento, com foco na elucidação do mecanismo de formação da ferrita anômala e na verificação de sua influência sobre a fração desse constituinte ao longo da seção transversal do material.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho consistiu em realizar uma avaliação sistemática dos efeitos da adição de nióbio na microestrutura e na microdureza de dois aços alto carbono hipereutetóides destinados à aplicação em concreto protendido, com foco na caracterização da ferrita anômala formada nos contornos de grão austenítico prévio e na avaliação dos mecanismos responsáveis por sua formação.

2.2 Objetivos Específicos

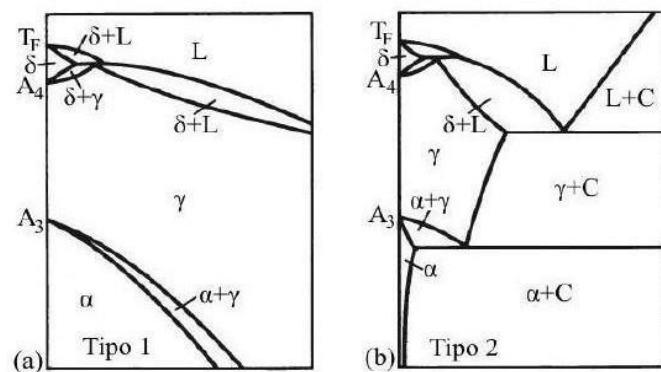
- Caracterizar dois aços alto carbono hipereutetóides, um com adição de Nb ($\approx 0,03\%$ em massa) e outro sem, provenientes de fio-máquina com 13,00 mm de diâmetro, quanto à composição química e à microestrutura no estado de entrega, incluindo tamanho de grão austenítico prévio, tamanho de colônias de perlita, espaçamento interlamelar perlítico e fração de ferrita anômala;
- Avaliar o efeito do nióbio nas transformações de fase, na evolução microestrutural e na microdureza dos dois aços, no estado de entrega e após diferentes taxas de resfriamento em dilatômetro, com temperatura de austenitização definida;
- Investigar o mecanismo de formação da ferrita anômala e a influência do nióbio sobre esse constituinte, por meio de simulações termodinâmicas no MatCalc® e de um modelo de difusão de carbono no MATLAB®, baseado na segunda lei de Fick;
- Desenvolver uma metodologia de análise e processamento de imagens para a quantificação da fração de ferrita anômala nos aços hipereutetóides estudados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Efeito da Adição de Nióbio em Aços Alto Carbono Hipereutetóides

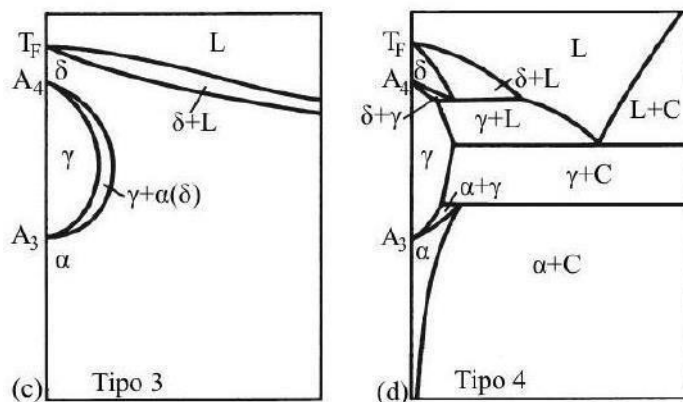
O ferro existe principalmente sob duas formas alotrópicas, denominadas ferrita e austenita, estáveis em determinadas faixas de temperatura e sob condições controladas. Além disso, outros elementos podem formar solução sólida intersticial ou substitucional nessas fases; tais componentes são denominados elementos de liga e podem alterar as faixas de temperatura de estabilidade e as temperaturas críticas de transformação de ambas as fases, sendo os diagramas de fases ferro-elementos de liga classificados em quatro tipos, conforme exemplificado nas Figuras 3.1 e 3.2 (Cota; Faria, 2026).

Figura 3.1- Diagramas de fases ferro-elementos de liga: a) Tipo 1: campo γ -aberto; b) Tipo 2: campo γ -expandido.



Fonte: Cota; Faria (2026).

Figura 3.2- Diagramas de fases ferro-elementos de liga: c) Tipo 3: campo γ -fechado; d) Tipo 4: campo γ -contraído.



Fonte: Fonte: Cota; Faria (2026).

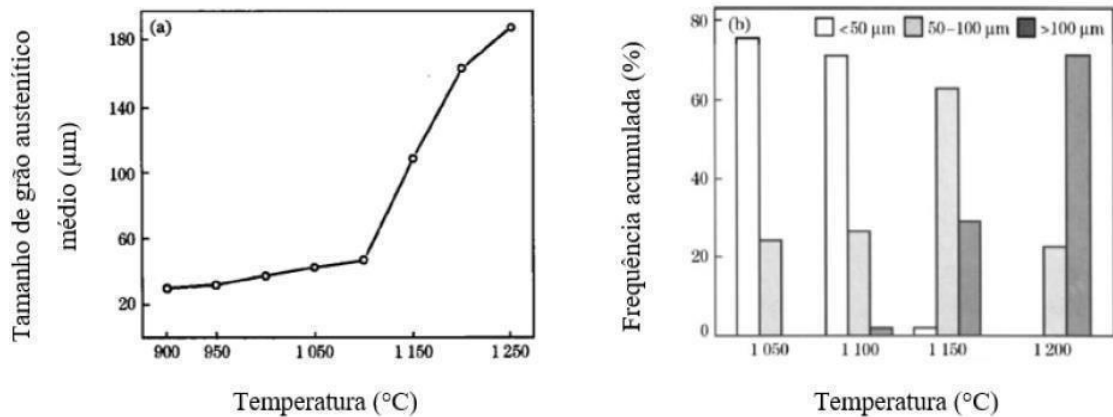
Na Figura 3.1, observa-se que, no Tipo 1, campo γ -aberto, há aumento da faixa de estabilidade da austenita, com redução das temperaturas de transformação $\gamma \rightarrow \alpha$ e elevação das

temperaturas de transformação $\delta \rightarrow \gamma$, sendo o níquel, o manganês e o cobalto os principais elementos de liga responsáveis por essa mudança; em concentrações suficientemente altas, esses elementos eliminam completamente o campo de estabilidade da ferrita, resultando em aços totalmente austeníticos à temperatura ambiente. Já no Tipo 2, campo γ -expandido, o carbono e o nitrogênio são os elementos mais representativos, expandindo o campo austenítico, embora sua faixa de existência permaneça limitada pela formação de compostos, sendo essa expansão a base dos tratamentos térmicos dos aços, por permitir a formação de uma solução sólida homogênea de austenita com teores de carbono de até aproximadamente 2,0% (Cota; Faria, 2026).

Na Figura 3.2, os elementos adicionados restringem a faixa de temperatura de estabilidade da austenita. No Tipo 3, campo γ -fechado, essa restrição favorece a expansão do campo ferrítico até que o campo austenítico fique totalmente circundado pela região ferrítica, sendo o silício, o alumínio, o berílio, o fósforo e fortes formadores de carbonetos, como o cromo, o titânio, o vanádio, o molibdênio e o tungstênio, os principais elementos responsáveis por esse comportamento. Já no Tipo 4, campo γ -contraído, correspondente ao boro e a outros formadores de carbonetos, como o tântalo, o nióbio e o zircônio, o campo austenítico se contrai fortemente, favorecendo a formação de compostos intermetálicos ou de constituintes distintos das soluções sólidas de ferro α e ferro γ (Cota; Faria, 2026).

Zhang *et al.* (2012) evidenciaram, em pesquisa realizada em aços para molas, que a microadição de nióbio aumenta a resistência mecânica e produz endurecimento do material. Segundo os autores, o nióbio precipitado na matriz impede o crescimento do grão austenítico até a temperatura de 1100 °C, faixa a partir da qual se observa aumento expressivo do tamanho de grão, com início desse crescimento entre 950 °C e 1100 °C, associado à dissolução progressiva do nióbio, como mostrado na Figura 3.3. Esse crescimento de grão dificulta a nucleação da perlita, em razão da redução das áreas de contorno que servem de substrato para sua formação; a perlita passa então a se formar em temperaturas menores durante o resfriamento contínuo e, devido à falta de tempo para seu completo desenvolvimento, apresenta espaçamento interlamelar reduzido, o que eleva os limites de resistência mecânica e de escoamento do material (Silva; Mei, 2021).

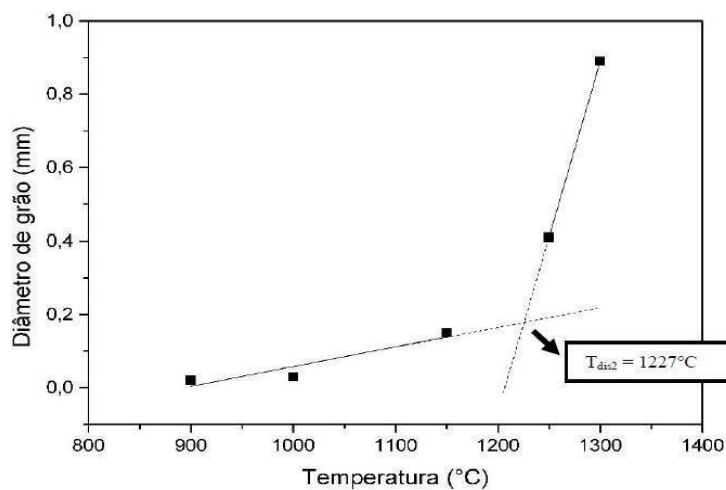
Figura 3.3- Tamanho do grão austenítico em diferentes temperaturas de austenitização e distribuição desses respectivos grãos.



Fonte: Zhang *et al.* (2012).

Alguns autores analisaram a partir de qual temperatura específica o crescimento do grão austenítico se tornaria expressivo e notório, indicando a dissolução dos carbonetos de nióbio e vanádio. Moreira (2019) estudou aços utilizados na fabricação de trilhos ferroviários, os quais precisam ser resistentes à nucleação de descontinuidades volumétricas e a possíveis falhas. Entre outros aspectos, o autor avaliou a influência da presença de Nb e V no tamanho dos grãos de austenita, verificando que os carbonetos formados por esses elementos de liga dificultavam o crescimento dos grãos, enquanto sua completa dissolução favorecia um aumento proporcional e exponencial do tamanho de grão. A temperatura de dissolução desses precipitados foi analisada experimentalmente, sendo possível concluir que, para o aço estudado, esta é equivalente a 1227 $^{\circ}\text{C}$, como ilustrado na Figura 3.4.

Figura 3.4- Tamanho do grão austenítico em relação à temperatura de austenitização para um aço com nióbio e vanádio como elementos de liga.



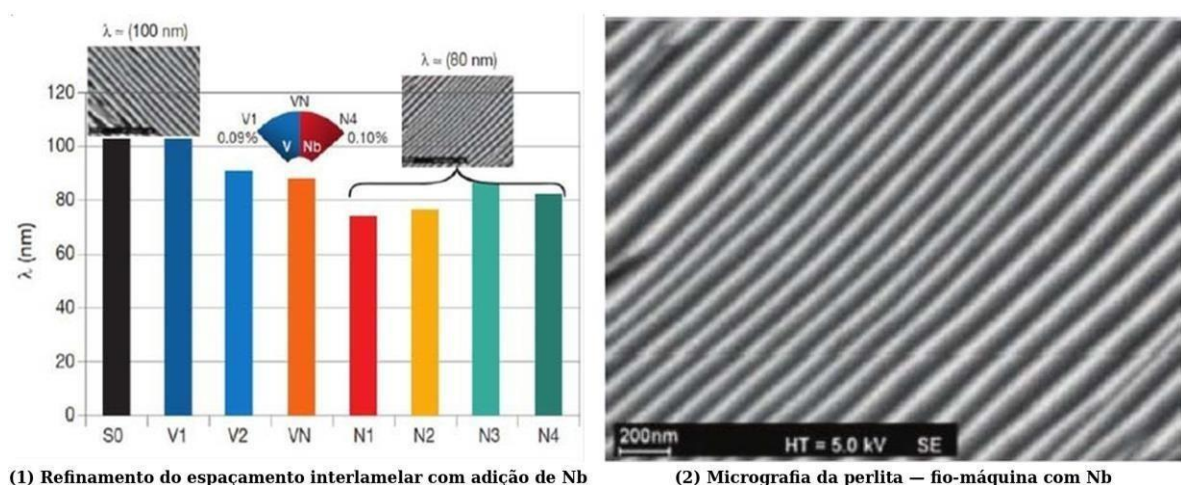
Fonte: Moreira (2019).

Há inúmeras vantagens na adição de nióbio como elemento de liga em aços de alto carbono, pois ele proporciona diversas modificações metalúrgicas que permitem refinar a microestrutura perlítica e melhorar propriedades mecânicas. É notória sua alta afinidade com o carbono, capaz de formar carbonetos do tipo NbC que, a depender da temperatura, podem estar presentes na matriz ou dissolvidos nela. Cabe ressaltar que o nióbio em solução sólida inibe a nucleação da perlita e retarda a transformação eutetoide, o que resulta na formação de uma perlita mais refinada; esse fator pode ser usado como um ajuste de temperabilidade para a produção de perlitas com menores espaçamentos interlamelares por meio de transformações isotérmicas (Jarreta, 2017).

Esse efeito de retardo da nucleação perlítica por elementos em solução sólida é descrito por Bhadeshia e Honeycombe (2017) por meio do mecanismo de arraste de soluto: os átomos de nióbio dissolvidos segregam-se preferencialmente para a interface entre a austenita e a perlita em formação, impondo uma força de arraste que se opõe à migração dessa interface e que precisa ser superada para que a transformação prossiga, o que desloca a curva de início da transformação para tempos mais longos.

Jarreta (2017) realizou experimentos com fios trefilados a frio de aço alto carbono e, por meio de evidências experimentais, constatou que os aços contendo nióbio apresentaram menor espaçamento interlamelar, conforme mostrado na Figura 3.5, o que garantiu aos fios maior ductilidade e melhor qualidade na trefilação a frio.

Figura 3.5- (1) Maior refinamento do espaço interlamelar em fios que apresentam Nb como elemento de liga; (2) Micrografia da perlita de um fio máquina com a presença de Nb.

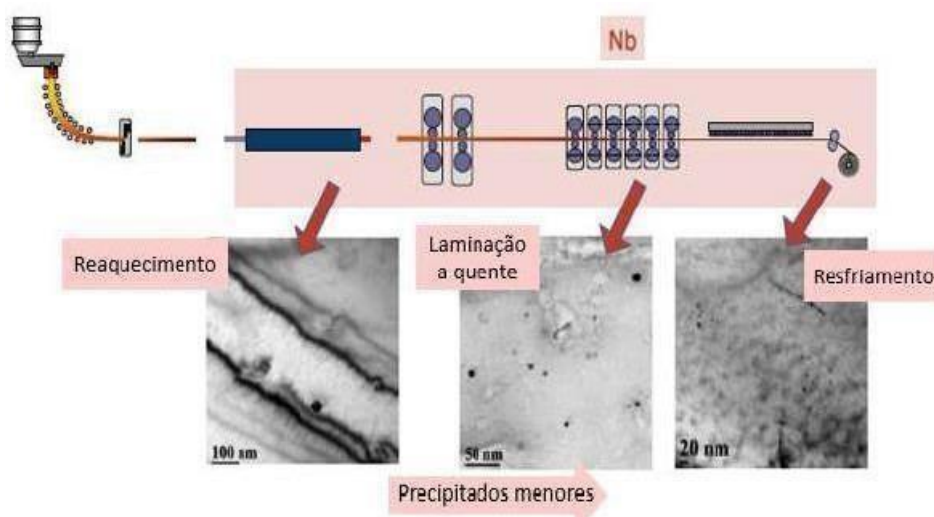


Fonte: Jarreta (2017).

Os precipitados de nióbio podem surgir em diferentes partes do processo, conforme

verificado na Figura 3.6. No reaquecimento de placas ou tarugos em processos de conformação mecânica a quente, há carbonetos precipitados e alguns parcialmente dissolvidos, enquanto na laminação a quente alguns precipitados são induzidos pela deformação. Já durante o resfriamento, haverá apenas uma pequena fração de Nb que poderá formar carbonetos interfásicos muito pequenos, tendo em vista que a dimensão destes se reduz proporcionalmente à temperatura de precipitação. Cabe ressaltar que, durante os processos de austenitização, seja em linhas de conformação a quente ou em tratamentos térmicos, as partículas não dissolvidas funcionam como fixadoras dos contornos de grão, retardando o crescimento da austenita em temperaturas elevadas (Jarreta, 2017).

Figura 3.6- Estágios de processamento onde há precipitação de nióbio como carboneto (NbC).



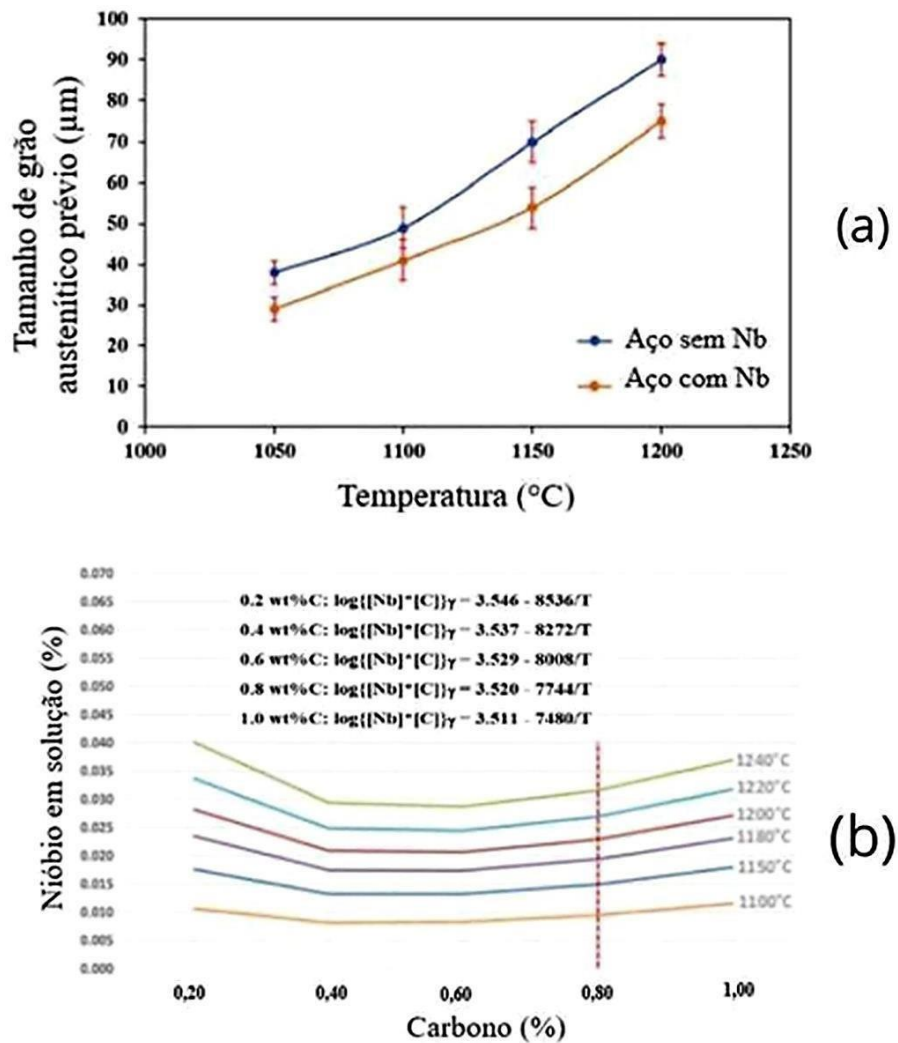
Fonte: Jarreta (2017).

A dissolução completa dos precipitados de NbC, embora diminua a ação do mecanismo de ancoramento (pinning effect) e, portanto, favoreça localmente uma maior taxa de crescimento do grão austenítico durante o patamar de austenitização, é seguida, no resfriamento subsequente, pela reprecipitação parcial e heterogênea de carbonetos e carbonitretos de nióbio, tanto nos contornos de grão austenítico quanto em sítios intragranulares (Pessoa, 2022). Esses precipitados reformados, de dimensão reduzida em razão da cinética de precipitação no estado sólido, restabelecem o efeito de ancoramento sobre os contornos de grão remanescentes, restringindo sua mobilidade nas etapas subsequentes do processamento térmico (Zener, 1946). O balanço entre a dissolução completa a 1150 °C e essa reprecipitação heterogênea resulta, em comparação ao aço C-Mn, isento de nióbio, em maior refinamento efetivo da estrutura austenítica final do aço microligado, efeito que se reflete adicionalmente na redução do

espaçamento interlamelar da perlita formada a partir dessa austenita mais refinada, uma vez que o refinamento do grão austenítico prévio aumenta a densidade de sítios de nucleação perlítica disponíveis nos contornos de grão (Pessoa, 2022).

Há ainda pouca utilização do nióbio em aços alto carbono devido à sua baixa solubilidade. Um dado que comprova esse fato é a solubilidade do Nb na austenita, que contém 0,8% de carbono em peso, mas é de apenas aproximadamente 0,01% a 1200 °C. Análises experimentais e estudos recentes comprovam, porém, que a solubilização de carbonetos de nióbio é diretamente proporcional ao aumento do teor de carbono em peso e da temperatura, como evidenciado na Figura 3.7.

Figura 3.7- (a) aumento do tamanho do grão austenítico em função da temperatura; (b) aumento da solubilidade do Nb em solução proporcional ao aumento de teor de carbono.



Fonte: Jarreta (2017).

É indubitável ressaltar que, além do aumento do teor de carbono contribuir para o aumento da solubilidade do nióbio na austenita, outros elementos também favorecem consideravelmente essa solubilidade, como o manganês, o cromo e o níquel, sendo que este último não apresenta efeito muito expressivo em faixas de temperatura superiores a 1150 °C, pois haverá maior solubilidade na faixa entre 1050 °C e 1100 °C (Ray, 2017).

Jarreta (2017) estudou a necessidade de infraestrutura e de inovações em pontes estaiadas e a demanda por aplicações de fios de alta resistência à tração e dúcteis, usados como arames para concreto protendido. Os aços de alto carbono, cuja porcentagem de carbono em massa varia de 0,77% a 0,83%, são os principais empregados na produção desses fios; apresentam elevado teor de carbono, o que lhes confere resistência à tração de aproximadamente 1800 MPa, porém afeta negativamente o alongamento desejado. O método adotado para tornar o aço mais dúctil, tenaz e resistente é o refinamento da perlita, o que propicia maior estiramento e tenacidade à fratura, sendo o nióbio o elemento de liga central discutido pelo autor para propiciar esse refinamento, por meio da redução do tamanho da colônia de perlita e do espaçamento interlamelar.

No estudo elaborado por Jarreta (2017), foram abordados diferentes métodos usados industrialmente para aumentar a resistência mecânica dos fios de aço alto carbono, como o aumento do teor de carbono. Tendo em vista que há um limite para evitar a formação de cementita pró-eutetóide, esse processo pode ser realizado por meio do aumento das taxas de resfriamento e da presença de elementos de liga como o Nb, que podem suprimir a precipitação de cementita. Outro método é o refinamento da colônia de perlita e, conseqüentemente, do espaçamento interlamelar, por meio de processo de laminação a quente e resfriamento controlado em aços microligados.

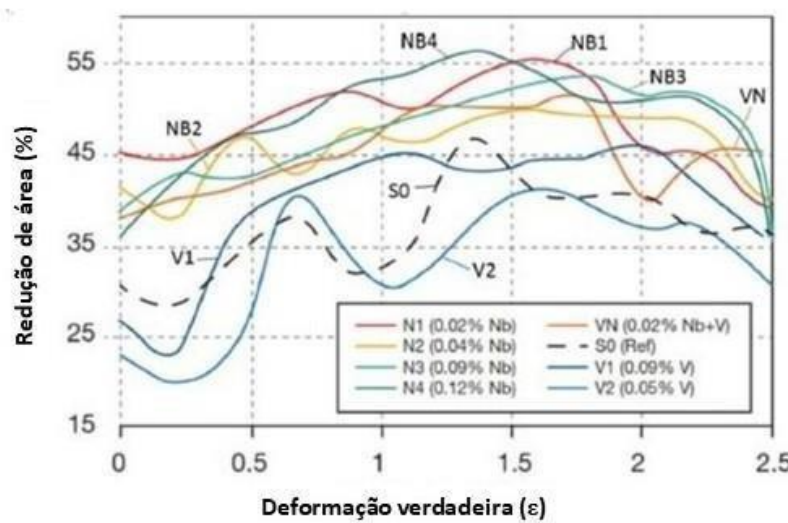
O experimento conduzido pelo autor consistiu em adições de nióbio de 0,02% a 0,12% e em algumas combinações com vanádio de até 0,092%. Observou-se que as ligas contendo vanádio apresentaram perda de ductilidade, enquanto os aços apenas com nióbio tiveram redução significativa do espaçamento interlamelar, com valores de aproximadamente 72 nm. Além disso, o aço apresentou limite de escoamento equivalente a 648 MPa e resistência à tração de 1139 MPa, um acréscimo correspondente a 21 MPa e 53 MPa, respectivamente, em relação aos aços sem esse elemento de liga (Jarreta, 2017).

A deformação sofrida em trefilação de arames, quando comparados o diâmetro final e o inicial, pode ser calculada pela Equação 3.1, sendo considerada ideal entre 1,50 e 1,80 para aços de alto carbono

$$\varepsilon = \ln \left(\frac{d_i^2}{d_f^2} \right) \quad (3.1)$$

Onde ε é a deformação verdadeira, d_i é o diâmetro inicial e d_f é o diâmetro final. Nos arames com acréscimo de nióbio, é notório o aumento da ductilidade e a redução de área equivalente a 55%, enquanto nos fios sem esse elemento de liga a redução de área é menor, geralmente em torno de 40%, como mostrado na Figura 3.8 (Jansto, 2014).

Figura 3.8 Influência do Nb na redução de área em razão da deformação verdadeira, sendo V1 e V2 os aços, VN é o aço com acréscimo de vanádio e N1, N2, N3 e N4 são os aços com acréscimo de Nb.



Fonte: Jansto (2014).

A relação proposta por Embury e Fisher é usada de forma ampla, principalmente pela indústria de trefilação, para medir a resistência mecânica de aços eutetóides trefilados; essa resistência é aumentada, sobretudo, por meio da melhoria da ductilidade, e pode ser expressa pela Equação 3.2 (Jarreta, 2017).

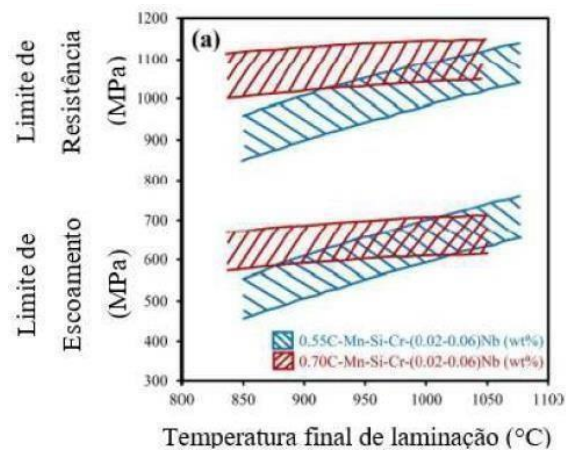
$$\sigma = \sigma_0 + [k/(2\lambda_0^{1/2})] \cdot \exp(\varepsilon/4) \quad (3.2)$$

Onde σ é a resistência à tração, σ_0 é a tensão de fricção, ε é a tensão verdadeira e λ_0 é o espaçamento interlamelar, enquanto k é a constante de Hall-Petch. A resistência à tração é diretamente proporcional à constante k e inversamente proporcional ao espaçamento interlamelar (Jarreta, 2017).

Foi analisado que temperaturas elevadas no processo final de laminação promovem maior quantidade de Nb dissolvido em solução sólida, o qual precipita posteriormente na ferrita e promove maior endurecimento do aço. Em faixas de temperatura menores, por sua vez, a

precipitação do Nb por deformação é maior, de modo que não haverá quantidade suficiente do elemento em solução sólida para precipitar na ferrita durante o resfriamento, e, portanto, não haverá contribuição expressiva para o endurecimento. A temperatura na qual se dá o processo de laminação influencia, assim, tanto o limite de resistência à tração quanto o limite de escoamento, tal como evidenciado na Figura 3.9 (Ray, 2017).

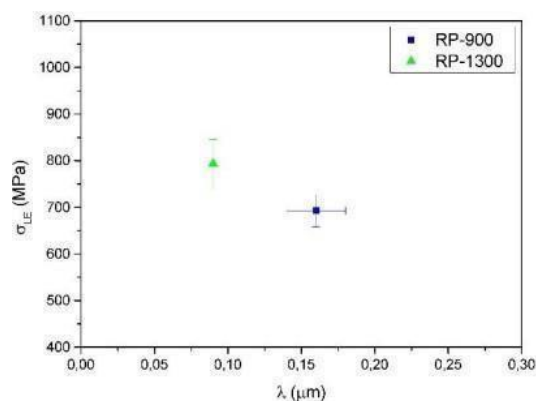
Figura 3.9- Relação entre a temperatura final de laminação e os limites de escoamento e resistência dos aços com elementos de liga.



Fonte: Ray (2017).

Tendo em vista os ensaios de tração obtidos por Moreira (2019), o principal parâmetro responsável pela resistência mecânica é o espaçamento interlamelar. O aumento da tensão limite de escoamento dos aços depende do nível de esforço necessário para movimentar discordâncias entre duas lamelas de cementita; portanto, em perlitas finas, essa tensão é muito maior, considerando que tal propriedade limita a distância de deslizamento na ferrita, como mostrado na Figura 3.10.

Figura 3.10- Relação entre o espaçamento interlamelar perlítico e a tensão limite de escoamento em aços alto carbono.

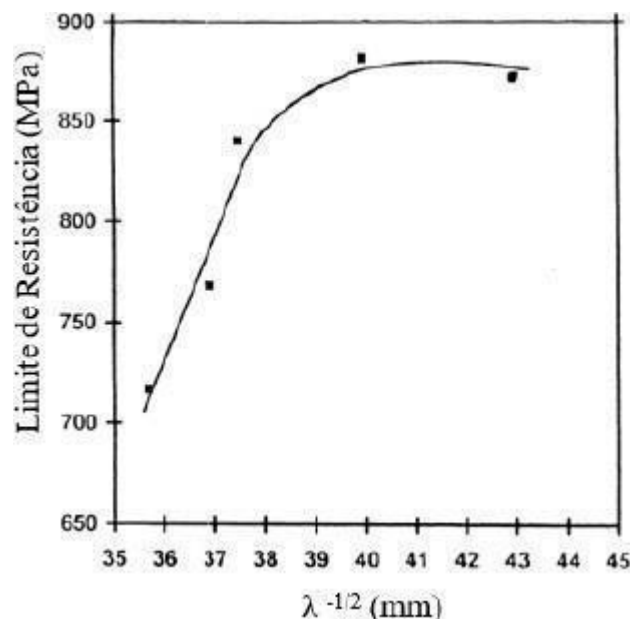


Fonte: Moreira (2019).

Outro fator citado por Moreira (2019) que influencia diretamente as propriedades mecânicas dos aços é o tamanho da colônia de perlita. Colônias de perlita menores atuam como barreiras adicionais à movimentação de discordâncias, de forma semelhante ao efeito dos contornos de grão, o que distribui a deformação de maneira mais homogênea pela microestrutura e retarda a nucleação de trincas; por esse motivo, colônias menores favorecem maior ductilidade do aço. O tamanho da colônia de perlita, por sua vez, está diretamente relacionado ao tamanho do grão austenítico prévio, já que a colônia nucleia e cresce a partir dos contornos desse grão: austenitizar em temperaturas menores limita o crescimento do grão austenítico e, conseqüentemente, resulta em colônias de perlita menores. Nessas condições, como consequência do ganho de ductilidade, observa-se também um aumento da deformação total (ϵ) suportada pelo material antes da fratura.

Modi *et al.* (2001) demonstraram, em seus estudos, que a dureza e o limite de escoamento das amostras dos aços podem ser expressos como funções do inverso da raiz quadrada do espaçamento interlamelar, como mostrado na Figura 3.11.

Figura 3.11- Relação entre o limite de escoamento e o inverso da raiz quadrada do espaçamento interlamelar.



Fonte: Modi *et al.* (2001).

Esse conjunto de evidências sobre o refino microestrutural promovido pelo nióbio em aços perlíticos hipereutetóides encontra respaldo em estudos mais recentes. Tong *et al.* (2024) demonstraram que, quando parcialmente solubilizado na austenita, mesmo em adições muito pequenas, o nióbio promove refinamento adicional do espaçamento interlamelar perlítico e das colônias de perlita, exercendo efeito de arraste sobre os átomos de carbono e contribuindo para

a supressão da formação de uma rede de carbonetos nos contornos de grão austenítico prévio, resultado diretamente relevante para os aços hipereutetóides investigados no presente trabalho.

3.2 Efeito da Taxa de Resfriamento sobre a Microestrutura e as Propriedades Mecânicas de Aços Alto Carbono

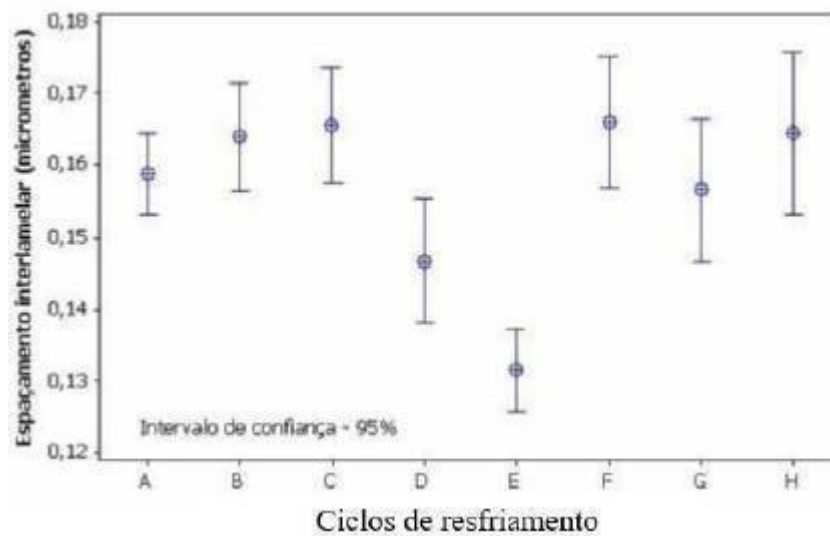
Está bem estabelecido que existe uma relação inversamente proporcional entre o espaçamento interlamelar da perlita e o super-resfriamento da austenita. A perlita formada em temperaturas imediatamente abaixo da temperatura eutetóide, denominada perlita grosseira, apresenta espaçamento entre lamelas relativamente elevado, ao passo que, em faixas de temperatura inferiores a essa, ocorre redução expressiva do espaçamento interlamelar perlítico (Zener, 1946). Esse comportamento decorre diretamente da termodinâmica da transformação: quanto maior o super-resfriamento em relação à temperatura crítica de equilíbrio, maior a energia livre disponível para a nucleação da perlita, o que favorece a formação de um número maior de núcleos por unidade de volume e, conseqüentemente, resulta em uma microestrutura perlítica mais refinada, com menor espaçamento entre as lamelas de ferrita e cementita. Zhang et al. (2019) mostraram, de forma mais recente, que essa mesma lógica de nucleação se estende ao tamanho das colônias de perlita: em condições de maior super-resfriamento, o aumento no número de sítios de nucleação também eleva a densidade de colônias formadas por unidade de volume, resultando em colônias de perlita mais refinadas, além do menor espaçamento interlamelar.

Silva (2007) comprovou, em estudos realizados em fios-máquina constituídos por aços alto carbono, que quanto maiores as taxas de resfriamento aplicadas, menor será o espaçamento interlamelar perlítico resultante. Como discutido anteriormente, esse parâmetro mantém uma relação proporcional com o limite de resistência à tração do material; logo, ao se resfriar o aço em velocidades mais elevadas, em função do tempo mais curto disponível para as transformações de fase, o material se torna cada vez mais resistente mecanicamente.

Tendo em vista essa conclusão, é indubitável salientar que, em peças industriais, as maiores taxas de resfriamento sempre ocorrem na superfície dos aços, por ser essa a região mais externa e, conseqüentemente, mais exposta ao meio de resfriamento. Dessa forma, em um aço perlítico, o espaçamento interlamelar é menor na superfície quando comparado ao centro de um determinado produto ou fio-máquina. Essa relação é corroborada pelas Figuras 3.12, 3.13 e 3.14. Nas Figuras 3.12 e 3.13, oito ciclos de resfriamento distintos (condições A a H) foram comparados quanto ao espaçamento interlamelar e ao limite de resistência à tração resultantes;

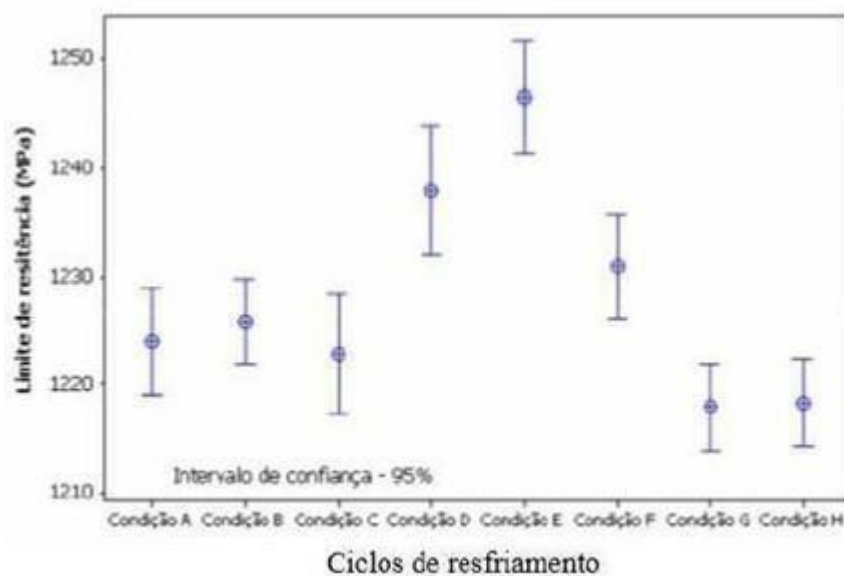
entre eles, a condição E foi a que produziu o menor espaçamento interlamelar e, correspondentemente, o maior limite de resistência à tração, evidenciando a relação inversa entre esses dois parâmetros. Já a Figura 3.14 mostra diretamente o efeito da posição na seção transversal do aço alto carbono sobre o espaçamento interlamelar, confirmando que este é maior no centro, intermediário na posição a 1/4 do raio, e menor próximo à borda, coerente com o gradiente de taxas de resfriamento da superfície para o núcleo.

Figura 3.12- Espaçamento interlamelar perlítico do aço alto carbono para oito ciclos de resfriamento distintos (condições A a H), com intervalo de confiança de 95%.



Fonte: Silva (2007).

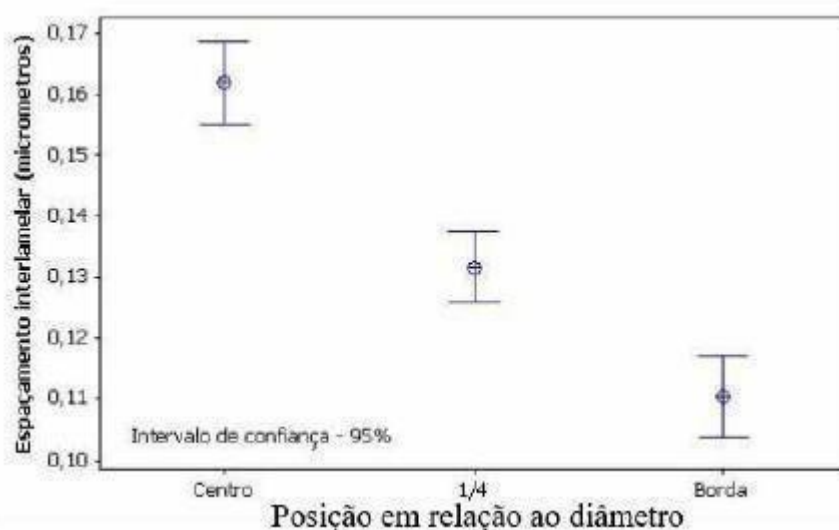
Figura 3.13- Limite de resistência à tração do aço alto carbono para oito ciclos de resfriamento distintos (condições A a H), com intervalo de confiança de 95%.



Fonte: Silva (2007).

Figura 3.14- Espaçamento interlamelar perlítico do aço alto carbono em função da posição na seção transversal

(centro, 1/4 do raio e borda), com intervalo de confiança de 95%.



Fonte: Silva (2007).

Um estudo com três tipos de aços ferroviários alto carbono, denominados respectivamente A, B e C, foi realizado por Rodrigues e Faria (2021). Os aços A e B são classificados como premium e são submetidos a elevadas taxas de resfriamento por meio de pulverização de água logo após a laminação a quente, de modo a produzir uma estrutura mais refinada; o aço C, por sua vez, apresenta maiores teores de carbono e manganês quando comparado aos outros dois. Com o intuito de caracterizar a microestrutura das amostras a partir do efeito da taxa de resfriamento, todas foram submetidas a taxas de 0,5 °C/s, 2,5 °C/s e 10 °C/s. Em taxas de resfriamento maiores, foi notória a redução tanto do tamanho das colônias de perlita quanto o aumento da dureza dos aços estudados.

Nesse experimento, esperava-se que o aço C apresentasse espaçamentos interlamelares maiores do que os aços A e B quando submetido às mesmas taxas de resfriamento de 0,5 °C/s e 2,5 °C/s. Essa expectativa baseava-se no fato de os aços A e B serem processados industrialmente como aços premium, submetidos a elevadas taxas de resfriamento por pulverização de água logo após a laminação a quente, o que lhes confere grãos austeníticos previamente mais refinados; como a microestrutura mais refinada está associada a uma perlita de menor espaçamento interlamelar, seria coerente supor que essa condição de partida se refletisse também nos ensaios controlados de resfriamento (Rodrigues; Faria, 2021).

Entretanto, as diferenças observadas entre os espaçamentos perlíticos dos três aços não se mostraram tão expressivas quanto o previsto. Rodrigues e Faria (2021) atribuíram esse resultado ao fato de o espaçamento interlamelar ser determinado, em primeira instância, pelo

grau de super-resfriamento da austenita durante a transformação, isto é, pela diferença entre a temperatura crítica de equilíbrio e a temperatura na qual a transformação de fato ocorre sob a taxa de resfriamento aplicada, e não pelo tamanho do grão austenítico prévio. Como os três aços foram submetidos exatamente às mesmas taxas de resfriamento controladas no ensaio, o grau de super-resfriamento experimentado por eles foi semelhante, o que limitou a influência da diferença de tamanho de grão sobre o espaçamento interlamelar final (Rodrigues; Faria, 2021). Tais modificações microestruturais e de dureza podem ser evidenciadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Parâmetros de dureza Vickers, tamanho de colônia de perlita e espaçamento interlamelar em função de diferentes taxas de resfriamento.

Taxa de resfriamento (°C/s)	Aço	Tamanho de colônia de Perlita (μm)	Espaçamento interlamelar Perlítico (μm)	Dureza Vickers (HV)
0.5	A	10 ± 1.0	0.09 ± 0.02	375 ± 13
	B	9 ± 1.0	0.10 ± 0.01	348 ± 12
	C	9 ± 0.9	0.09 ± 0.01	344 ± 12
2.5	A	5 ± 0.7	0.09 ± 0.01	417 ± 15
	B	5 ± 0.7	0.08 ± 0.01	398 ± 21
	C	6 ± 0.8	0.08 ± 0.01	377 ± 12
10	A	-	-	616 ± 109
	B	-	-	668 ± 197
	C	-	-	917 ± 50

Fonte: Rodrigues; Faria (2021).

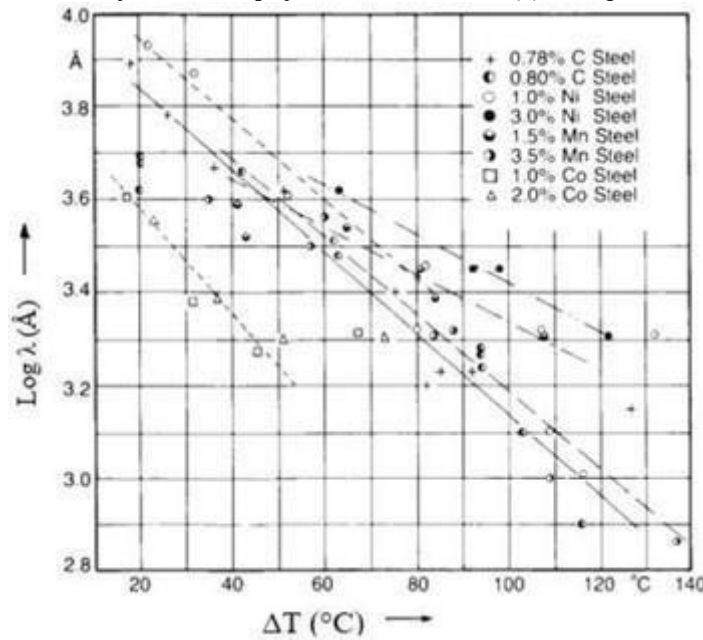
De acordo com Rodrigues e Faria (2021), a nucleação e o crescimento da perlita se devem principalmente à difusão de carbono nos interstícios da austenita, elemento que promove, sobretudo, o crescimento das lamelas correspondentes à cementita (Fe₃C). Cabe ressaltar que esse parâmetro é inversamente proporcional às taxas de resfriamento, pois, à medida que estas aumentam, ocorre elevado super-resfriamento que, como já discutido, é o principal responsável por reduzir o espaçamento entre as lamelas e torná-las cada vez menores; essa redução, por sua vez, diminui a distância disponível para a difusão de carbono no interior da cementita, de modo que a distância intersticial necessária para que esse elemento se aloje deixa de ser efetiva, impedindo o crescimento adicional da colônia perlítica. A Equação 3.3 evidencia a redução exponencial da difusividade do carbono em função do decaimento da temperatura.

$$D_C^{\gamma} = 0,12e^{-32.000/RT} \quad (3.3)$$

Nessa equação, D_c^γ corresponde ao coeficiente médio de difusão do carbono na austenita, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura em kelvin. Trata-se de uma relação do tipo Arrhenius, na qual a difusividade do carbono decai exponencialmente à medida que a temperatura diminui; isso significa que, em taxas de resfriamento maiores, a transformação ocorre em temperaturas progressivamente mais baixas, nas quais o carbono dispõe de mobilidade cada vez mais restrita para se redistribuir na austenita, o que justifica, do ponto de vista cinético, a formação de colônias perlíticas menores e espaçamentos interlamelares reduzidos discutidos anteriormente (Krauss, 2005).

Essa dependência exponencial entre a difusividade do carbono e a temperatura de transformação explica, portanto, por que o grau de super-resfriamento é o parâmetro determinante do espaçamento interlamelar resultante, conforme já estabelecido por Zener (1946): quanto maior o super-resfriamento imposto pela taxa de resfriamento aplicada, menor a difusividade do carbono na temperatura em que a perlita efetivamente se forma, e menor o espaçamento interlamelar resultante. Essa relação entre o super-resfriamento e o espaçamento interlamelar, válida para diferentes composições de aço, é evidenciada na Figura 3.15 (Krauss, 2005). Rodrigues e Faria (2021) confirmaram experimentalmente essa mesma dependência ao avaliar três aços ferroviários alto carbono submetidos às mesmas taxas de resfriamento controladas, obtendo espaçamentos interlamelares consistentes com o grau de super-resfriamento imposto em cada condição, conforme apresentado na Tabela 3.1.

Figura 3.15- Relação entre o espaçamento interlamelar (λ) e o super-resfriamento.



Fonte: Krauss (2005).

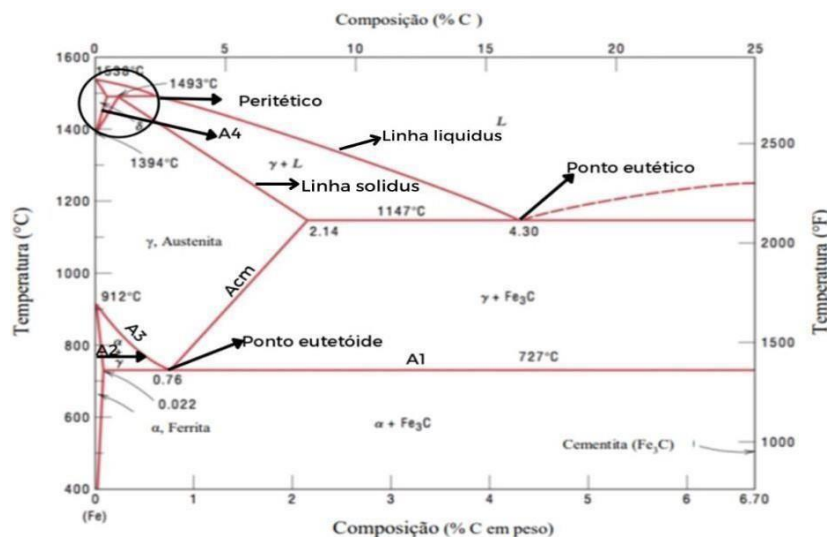
A taxa de resfriamento e a adição de nióbio, discutida no tópico anterior, atuam como as duas principais variáveis de processo capazes de controlar o espaçamento interlamelar da perlita nos aços alto carbono. Enquanto o nióbio atua predominantemente por meio do ancoramento de contornos de grão e do arraste de soluto na interface austenita/perlita (Jarreta, 2017; Bhadeshia; Honeycombe, 2017), a taxa de resfriamento atua por meio do grau de super-resfriamento imposto à austenita, que determina tanto a força motriz para a nucleação quanto a mobilidade difusional do carbono disponível no momento da transformação (Zener, 1946; Krauss, 2005). Como o espaçamento interlamelar governa diretamente o limite de resistência mecânica dos aços perlíticos, conforme discutido anteriormente por meio da relação de Embury e Fisher (Jarreta, 2017) e confirmado experimentalmente por Rodrigues e Faria (2021), o controle simultâneo dessas duas variáveis é essencial para a obtenção das propriedades mecânicas exigidas em fios-máquina destinados ao concreto protendido.

É justamente esse caráter combinado que fundamenta a escolha metodológica adotada neste trabalho, que submeteu os aços C-Mn e C-Mn-Nb a diferentes taxas de resfriamento contínuo em dilatômetro, permitindo isolar e comparar, de forma controlada, os efeitos independentes e combinados dessas duas variáveis sobre a evolução microestrutural nos contornos de grão austenítico prévio.

3.3 Precipitação de Cementita Pró-Eutetóide e o Empobrecimento em Carbono na Austenita em Aços Hipereutetóides

Aços cujo teor de carbono ultrapassa a composição eutetóide, situada em torno de 0,80% em peso nos sistemas Fe-C de interesse industrial, são classificados como hipereutetóides e, de acordo com os princípios clássicos das transformações de fase, tendem a apresentar precipitação de cementita ao longo dos contornos de grão austenítico durante o resfriamento contínuo a taxas relativamente baixas a partir do campo austenítico, conforme representado na Figura 3.17. Essa tendência decorre do fato de que, ao ultrapassar a linha de solvus correspondente no diagrama de fases, comumente designada A_{cm} e evidenciada na mesma figura, a austenita torna-se supersaturada em carbono, e os contornos de grão, por concentrarem maior energia interfacial e maior densidade de defeitos cristalinos do que o interior dos grãos, atuam como sítios preferenciais de nucleação heterogênea para a cementita pró-eutetóide, desde que a taxa de resfriamento seja suficientemente baixa para permitir a difusão do carbono até esses sítios (Spanos; Kral, 2009).

Figura 3.16- Diagrama de fases Ferro-Cementita.

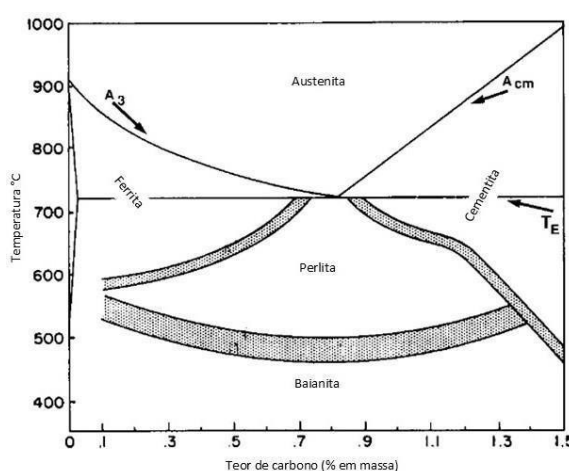


Fonte: Colpaert (2008).

A precipitação da cementita pró-eutetóide nos contornos de grão austenítico é, do ponto de vista cinético, um processo controlado por difusão de carbono em estado sólido. Conforme representado na Figura 3.17, a região do diagrama associada à cementita situa-se em teores de carbono muito superiores aos da austenita hipereutetóide de origem, uma vez que a cementita,

de estequiometria Fe_3C , possui teor fixo de 6,67% de carbono em massa, cerca de oito vezes superior ao teor médio de 0,82% em massa dos aços hipereutetóides investigados neste trabalho. Como a austenita adjacente não contém carbono suficiente para suprir essa demanda instantaneamente, o precipitado em crescimento retira carbono da região da matriz imediatamente próxima à interface cementita/austenita, criando ali uma condição de não equilíbrio local (Spanos; Kral, 2009).

Figura 3.17 - Regiões de temperatura e composição em que as reações de ferrita, cementita, perlita e bainita são dominantes em aços carbono comuns. T_E é a temperatura eutetóide, A_3 é o contorno de fase austenita/ferrita, e A_{cm} é o contorno de fase austenita/cementita.



Fonte: Adaptado de Spanos; Kral (2009).

Como consequência direta desse desequilíbrio difusional, estabelece-se um gradiente de concentração de carbono ao longo da direção normal à interface cementita e austenita, resultando em uma zona de austenita localmente empobrecida em carbono nas imediações do precipitado. Spanos e Kral (2009) ressaltam, contudo, que o crescimento da cementita pró-eutetóide não pode ser descrito exclusivamente como um processo controlado por difusão de longo alcance: estudos de cinética de crescimento revelaram taxas de espessamento do precipitado sistematicamente mais lentas do que as previstas por modelos puramente difusionais, levando à proposição de uma barreira adicional associada à estrutura interfacial entre a cementita e a austenita, decorrente do rearranjo atômico necessário para acomodar a estrutura ortorrômbica da cementita sobre a rede cúbica de face centrada da austenita. Esse caráter misto, parcialmente controlado por difusão e parcialmente controlado por reação interfacial, é relevante para o mecanismo discutido neste tópico porque implica que o próprio crescimento do precipitado, e não apenas o transporte de carbono a distância, governa a taxa na qual a austenita adjacente é empobrecida.

A extensão espacial e a intensidade desse gradiente são determinadas pela velocidade de crescimento da cementita e pela mobilidade difusional do carbono na temperatura em que a transformação ocorre, sendo tanto maiores quanto menor for essa temperatura, uma vez que a difusividade do carbono na austenita segue uma dependência do tipo Arrhenius com a temperatura, apresentada na Equação 3.4 (Ågren, 1986).

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (3.4)$$

Nessa equação, D_0 é o fator pré-exponencial, Q é a energia de ativação para difusão do carbono na austenita, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta; para sistemas Fe-C, valores amplamente aceitos na literatura situam Q em torno de 142 a 148 kJ/mol. Em razão dessa dependência exponencial, uma redução relativamente modesta na temperatura de transformação é suficiente para provocar uma queda expressiva na mobilidade do carbono, de modo que, em temperaturas mais baixas, o carbono expulso pelo precipitado em crescimento se acumula em uma região mais estreita e com gradiente mais acentuado nas proximidades imediatas da interface, em vez de se redistribuir de forma mais homogênea pela austenita adjacente (Ågren, 1986).

Chairuang Sri e Edmonds (2000) quantificaram esse efeito em aços hipereutetóides experimentais e demonstraram que, mesmo quando a composição química global do material permanece hipereutetóide, o empobrecimento promovido pelo crescimento da cementita pode ser suficientemente acentuado para que o teor de carbono da austenita situada imediatamente junto à interface caia abaixo do valor correspondente ao equilíbrio austenita e ferrita naquela temperatura. Os autores atribuem esse comportamento à natureza essencialmente local do fenômeno de difusão: como o transporte de carbono ocorre em escala de poucos micrômetros a partir da interface, a composição média do restante do grão austenítico permanece praticamente inalterada, ainda que a região imediatamente adjacente ao contorno experimente uma condição composicional substancialmente distinta.

Uma relação de orientação cristalográfica descreve o alinhamento geométrico específico e reproduzível entre planos e direções atômicas de duas fases adjacentes, de modo que determinados planos cristalográficos de uma fase ficam paralelos, ou aproximadamente paralelos, a planos específicos da outra. Esse alinhamento não ocorre ao acaso: ele surge preferencialmente quando uma fase nucleia diretamente sobre a interface de outra já existente, pois a coerência ou semicoerência entre as redes cristalinas reduz a energia interfacial associada à nucleação, tornando esse caminho energeticamente mais favorável do que a nucleação

independente em outro ponto da matriz. Por esse motivo, a identificação de uma relação de orientação bem definida e reproduzível entre duas fases é utilizada na literatura metalúrgica como evidência de que uma delas nucleou diretamente sobre a outra, e não de forma espontânea e independente em outro local (Bhadeshia; Honeycombe, 2017).

Na perlita convencional, duas relações de orientação entre a ferrita e a cementita são classicamente reconhecidas e associadas a diferentes condições de nucleação: a relação de Bagaryatsky, observada quando colônias de perlita nucleiam sobre camadas de cementita pró-eutetóide já existentes nos contornos de grão, e a relação de Pitsch-Petch, observada quando a perlita nucleia diretamente sobre contornos de grão austenítico ainda livres de precipitados. Chairuangsi e Edmonds (2000) identificaram, por meio de difração de elétrons, que o constituinte formado na região empobrecida em carbono junto à cementita pró-eutetóide obedece a relações de orientação próximas a essas duas, em relação à cementita adjacente. Essa observação constitui uma evidência cristalográfica direta, independente da análise puramente difusional apresentada anteriormente, de que esse constituinte nucleia sobre a própria cementita responsável pelo empobrecimento de carbono, e não de forma independente em outra região do grão austenítico, reforçando a existência de uma cadeia causal única e sequencial entre os dois eventos.

Miyamoto, Karube e Furuhashi (2016) aprofundaram essa análise ao investigar sistematicamente, de forma isolada, o efeito de três variáveis sobre a magnitude desse empobrecimento local: a temperatura de transformação, o teor de carbono do aço e o tamanho de grão austenítico prévio. Os autores demonstraram que a fração do constituinte formado nos contornos de grão aumenta à medida que a temperatura de transformação diminui, que a composição global do material se aproxima do ponto eutetóide e que o grão austenítico prévio é mais refinado. O efeito da composição é consistente com a natureza do mecanismo descrito anteriormente: quanto menor a distância composicional entre o aço e o eutetóide, menor é a redução de carbono que a cementita em crescimento precisa promover na austenita adjacente para que essa região ultrapasse o limiar termodinâmico de equilíbrio austenita e ferrita, o que é particularmente relevante para aços com teor de carbono próximo a 0,82% em massa, como os investigados neste trabalho. Já o efeito do tamanho de grão está associado ao aumento da área total de contorno disponível para a precipitação de cementita por unidade de volume à medida que o grão se refina, o que multiplica os sítios em que esse mecanismo de empobrecimento local pode ocorrer simultaneamente.

A sequência de eventos descrita ao longo deste tópico, iniciada pela nucleação

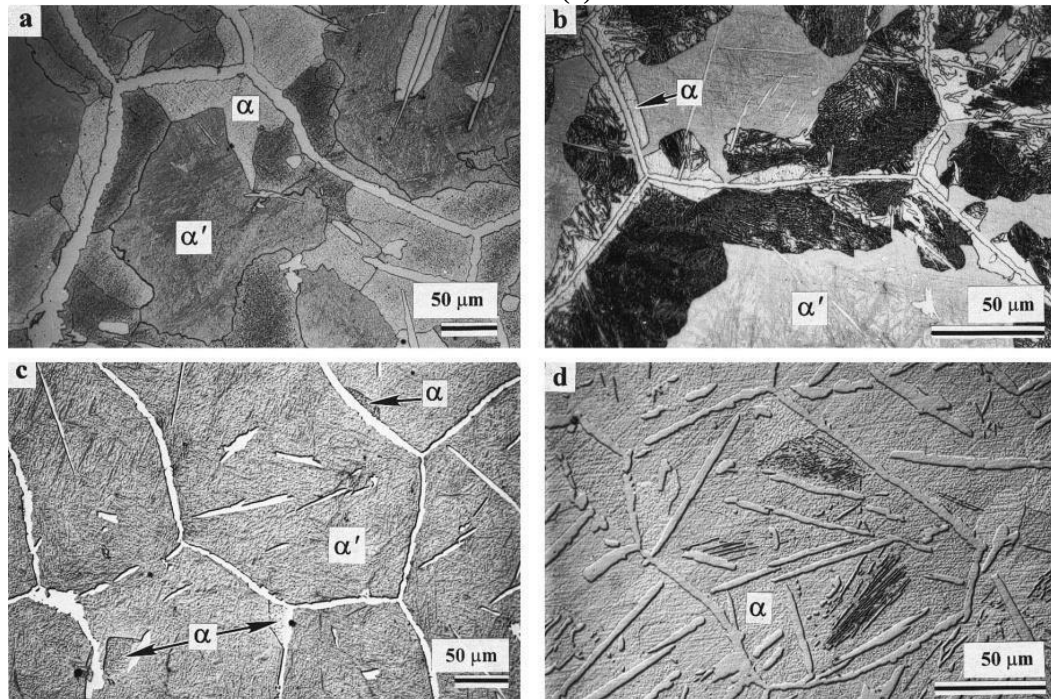
heterogênea de cementita nos contornos de grão austenítico e conduzida pelo consumo progressivo de carbono durante seu crescimento controlado por difusão e por reação interfacial, resulta em uma condição termodinâmica local, cristalograficamente acoplada ao precipitado de cementita, que constitui o ponto de partida necessário para a nucleação do constituinte discutido a seguir (Chairuangsi; Edmonds, 2000; Miyamoto; Karube; Furuha, 2016).

3.4 Formação e Características da Ferrita Anômala nos Contornos de Grão Austeníticos

A condição termodinâmica local estabelecida pelo empobrecimento de carbono discutido no tópico anterior, na qual a austenita imediatamente adjacente à cementita pró-eutetóide passa a satisfazer o critério de equilíbrio austenita e ferrita, não resulta necessariamente na formação da microestrutura lamelar típica da perlita. Chairuangsi e Edmonds (2000) demonstraram que, quando a força motriz química disponível é insuficiente para sustentar o crescimento cooperativo entre a ferrita e a cementita, um constituinte diferente é formado, denominado ferrita anômala, resultante do crescimento não cooperativo dessas duas fases.

O crescimento cooperativo, característico da formação clássica da perlita, ocorre quando a ferrita e a cementita nucleiam e avançam simultaneamente a partir de uma interface comum, compartilhando entre si o carbono rejeitado pela ferrita e absorvido pela cementita ao longo de uma frente de transformação conjunta, o que resulta na morfologia lamelar alternada característica das colônias perlíticas (Bhadeshia; Honeycombe, 2017). Esse modo de crescimento exige uma força motriz química relativamente elevada, associada a um grau de super-resfriamento suficiente em relação à temperatura eutetóide. Quando esse super-resfriamento é pequeno, como ocorre nas proximidades da temperatura eutetóide, a força motriz disponível pode ser insuficiente para estabelecer esse acoplamento entre as duas fases; nessas condições, a ferrita nucleia de forma isolada na região previamente empobrecida em carbono pela cementita, sem que a cementita cresça simultaneamente ao seu lado, dando origem a uma morfologia predominantemente maciça, em vez de lamelar (Chairuangsi; Edmonds, 2000).

Figura 3.18- Ferrita convencional de contorno de grão (α) e ferrita anômala (α') em aços hipereutetóides, evidenciando diferentes morfologias do constituinte: poligonal e maciça (a, b), associada a perlita fina (c) e acicular (d).



Fonte: Chairuangsi; Edmonds (2000).

Miyamoto, Karube e Furuha (2016) investigaram sistematicamente as condições sob as quais esse crescimento não cooperativo prevalece sobre a formação de perlita, avaliando o efeito isolado da temperatura de transformação, do teor de carbono do aço e do tamanho de grão austenítico prévio sobre a fração volumétrica de ferrita formada nos contornos de grão. Os autores constataram que a fração desse constituinte aumenta à medida que a temperatura de transformação se aproxima da temperatura eutetóide a partir de temperaturas inferiores, comportamento consistente com a menor força motriz disponível nessa faixa de temperatura para o estabelecimento da transformação lamelar cooperativa. Constataram ainda que grãos austeníticos mais refinados favorecem a formação desse constituinte, em razão do aumento da área total de contorno de grão disponível por unidade de volume, que multiplica os sítios em que o mecanismo de empobrecimento local de carbono, descrito no tópico anterior, pode ocorrer simultaneamente.

Do ponto de vista de suas propriedades físicas, a ferrita anômala apresenta as mesmas características fundamentais de qualquer ferrita formada em aços carbono: trata-se de uma fase macia, dúctil, porém relativamente fraca em comparação à perlita que a circunda, sendo, portanto, mais facilmente deformada sob tensão (Yin; Hillert; Borgenstam, 2017). Essa diferença de comportamento mecânico entre a ferrita anômala e a matriz perlítica adjacente é

relevante para as propriedades finais de fios trefilados a frio, uma vez que a presença localizada de uma fase mais macia e menos resistente nos contornos de grão pode atuar como um sítio preferencial de concentração de deformação durante a trefilação, de maneira análoga ao papel desempenhado pela cementita pró-eutetóide discutido no tópico anterior, ainda que por um mecanismo mecânico distinto.

A morfologia assumida pela ferrita anômala não é única, variando de acordo com a taxa de resfriamento, a composição química do aço e a presença de elementos de liga em solução sólida. Segundo Yin, Hillert e Borgenstam (2017), em condições de resfriamento suficientemente lento até a temperatura ambiente, a ferrita formada nos contornos de grão em aços de alto teor de carbono tende a crescer em morfologia poligonal, na forma de placas ou de blocos, refletindo o tempo disponível para o desenvolvimento de interfaces de menor energia entre a ferrita e a austenita remanescente. Em taxas de resfriamento maiores, por sua vez, o tempo insuficiente para esse desenvolvimento morfológico completo favorece a formação de ferrita com morfologia acicular, caracterizada por cristais finos e alongados, cuja cinética de crescimento é compatível com o menor intervalo de tempo disponível para a transformação. Essa dependência da morfologia em relação à taxa de resfriamento é diretamente relevante para o presente trabalho, uma vez que os aços investigados foram submetidos tanto à condição de resfriamento industrial no estado de entrega quanto a taxas controladas de resfriamento contínuo em dilatômetro, condições que podem favorecer morfologias distintas do constituinte.

A identificação inequívoca da ferrita anômala em meio à matriz perlítica constitui um desafio metalográfico, uma vez que, em microscopia óptica convencional, sua aparência pode ser confundida com a de uma rede de cementita pró-eutetóide, hipótese frequentemente considerada como primeira explicação para constituintes claros observados nos contornos de grão de aços hipereutetóides. A distinção entre as duas fases é obtida de forma mais confiável por meio de microscopia eletrônica de varredura associada ao ataque químico com reativo Nital, que explora a diferença de reatividade química entre as fases: a ferrita, por ser mais rapidamente atacada pelo reativo, apresenta-se em baixo relevo topográfico nas imagens obtidas por elétrons secundários, ao passo que a cementita, menos reativa ao ataque, tende a apresentar-se em alto relevo (Spanos; Kral, 2009). Essa diferença de contraste topográfico é o critério metalográfico central utilizado para diferenciar os dois constituintes nos aços investigados neste trabalho.

O conjunto de evidências mecanísticas, morfológicas e metalográficas apresentado ao longo deste tópico caracteriza a ferrita anômala como um constituinte previsível e explicável a partir de princípios termodinâmicos e cinéticos bem estabelecidos, e não como uma anomalia

isolada ou um artefato experimental. A confirmação quantitativa desses princípios, por meio de simulação termodinâmica de equilíbrio de fases e de modelagem computacional da difusão de carbono responsável pelo empobrecimento local descrito, é apresentada nos dois tópicos seguintes desta revisão bibliográfica.

3.5 Simulação Termodinâmica de Fases em Aços Hipereutetóide

A previsão do comportamento termodinâmico de ligas metálicas multicomponentes é hoje amplamente sustentada pelo método CALPHAD, sigla para *Calculation of Phase Diagrams*, consolidado há décadas como abordagem padrão da comunidade de engenharia de materiais para o cálculo rigoroso de equilíbrio de fases em sistemas multicomponentes (Kozeschnik, 2013). O método baseia-se na minimização da energia livre de Gibbs total do sistema, sujeita às restrições de conservação de massa impostas pela composição química global da liga, conforme expresso pela Equação 3.5.

$$G_t = \sum f^\varphi \cdot G_m^\varphi(T, P, x^\varphi) \quad (3.5)$$

Nessa equação, G_t é a energia livre de Gibbs total do sistema por mol, f^φ é a fração molar da fase φ , e G_m^φ é a energia livre de Gibbs molar dessa fase, calculada a partir de descrições termodinâmicas específicas para cada fase do sistema Fe-C-liga, parametrizadas com base em dados experimentais e em cálculos de primeiros princípios previamente validados na literatura. A solução desse problema de minimização, para uma dada temperatura T , pressão P e composição global x , fornece diretamente as frações de equilíbrio de cada fase estável e suas respectivas composições químicas (Kozeschnik, 2013).

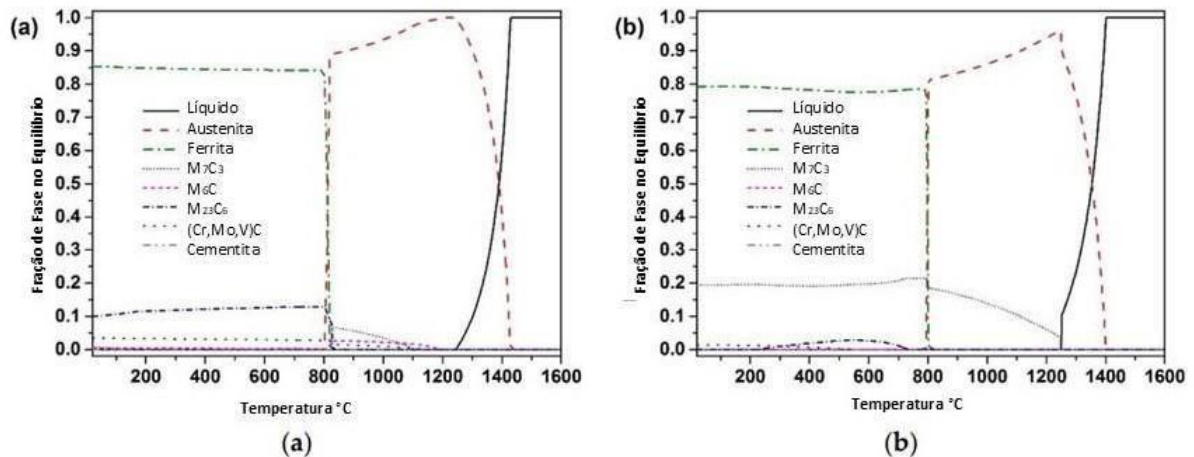
A partir da composição de cada fase presente, determinada pelas condições de equilíbrio termodinâmico expressas pela Equação 3.5, a fração de cada fase pode ser calculada pela regra da alavanca generalizada para sistemas multicomponentes, expressa pela Equação 3.6, que assegura a conservação da massa total de cada elemento entre as fases coexistentes em equilíbrio.

$$x_i = \sum f^\varphi \cdot x_i^\varphi \quad (3.6)$$

Nessa equação, x_i é o teor global do elemento i na liga, f^φ é novamente a fração da fase φ , e x_i^φ é a concentração do elemento i especificamente na fase φ . A aplicação conjunta das Equações 3.5 e 3.6 a uma sequência de temperaturas permite construir o diagrama de fração de fase em função da temperatura, principal saída desse tipo de simulação, no qual a fração molar ou mássica de cada fase estável do sistema, como austenita, ferrita e cementita, é determinada

para a composição química específica da liga estudada ao longo de uma faixa de temperaturas de interesse. Um exemplo desse tipo de resultado, obtido para um aço-ferramenta distinto dos investigados neste trabalho, é apresentado na Figura 3.19, na qual é possível observar a evolução das frações de fase calculadas em função da temperatura.

Figura 3.19- Frações de fase em equilíbrio calculadas no MatCalc® em função da temperatura para um aço-ferramenta com 6% de cromo: (a) aço Cr6C9; (b) aço STD11.



Fonte: Kang; Kim; Lee (2017).

Nesse tipo de simulação, três temperaturas críticas são de interesse direto para a caracterização de aços hipereutetóides: a temperatura A_{cm} , definida pelo contorno entre o campo monofásico da austenita e o campo bifásico de coexistência entre austenita e cementita, acima da qual o aço se encontra completamente austenitizado; a temperatura A_{1i} , correspondente ao início da transformação eutetóide durante o resfriamento; e a temperatura A_{1f} , correspondente ao término dessa transformação (Spanos; Kral, 2009). Essas três temperaturas, extraídas diretamente da simulação de equilíbrio, delimitam as faixas de temperatura em que cada fenômeno de transformação de fase discutido nos tópicos anteriores desta revisão pode ocorrer.

Além das frações de fase e das temperaturas críticas, a simulação de equilíbrio no MatCalc® permite extrair o teor de carbono presente em cada fase individualmente ao longo da faixa de temperatura simulada. De particular interesse para este trabalho são duas curvas específicas: o teor de carbono de equilíbrio da austenita em função da temperatura, designado $C_{\gamma_eq}(T)$, e o teor de carbono de equilíbrio da austenita quando em coexistência com a ferrita, designado $C_{\gamma/\alpha_eq}(T)$. Essas curvas representam, para cada temperatura, o limite de solubilidade de carbono que caracteriza a fronteira termodinâmica entre a estabilidade da austenita e a estabilidade da ferrita, sendo obtidas como resultado direto da aplicação da Equação 3.6 a cada temperatura simulada.

3.6 Modelagem da Difusão de Carbono nos Contornos de Grão Austenítico

A simulação termodinâmica de equilíbrio, discutida no tópico anterior desta revisão, fornece as frações de fase, o teor de carbono em cada fase e as temperaturas críticas de transformação de um sistema, mas não descreve explicitamente a redistribuição espacial de carbono nas proximidades de uma interface específica ao longo do resfriamento (Kozeschnik, 2013). Para avaliar a possibilidade de formação de ferrita anômala induzida pela precipitação de cementita pró-eutetóide, discutida nos tópicos anteriores desta revisão, modelos baseados na resolução da difusão de carbono sob uma condição de contorno representativa de equilíbrio local na interface entre austenita e cementita, seguidos da aplicação de critérios termodinâmicos e cinéticos para a estimativa da formação de ferrita, têm sido empregados na literatura (Zener, 1946), a exemplo do modelo computacional unidimensional desenvolvido neste trabalho com o mesmo objetivo.

O modelo físico parte da hipótese de equilíbrio local na interface entre duas fases em transformação, segundo a qual a composição imediatamente adjacente a uma interface em movimento pode ser considerada, a cada instante, em equilíbrio termodinâmico com a fase adjacente, ainda que a composição da matriz permaneça fora do equilíbrio global do sistema durante a transformação (Zener, 1946). A redistribuição de carbono na austenita é descrita pela equação de difusão unidimensional apresentada na Equação 3.7 (Crank, 1975).

$$\frac{\partial C_\gamma}{\partial t} = D_\gamma(T) \cdot \frac{\partial^2 C_\gamma}{\partial x^2} \quad (3.7)$$

Nessa equação, C_γ é o teor de carbono na austenita, grandeza cuja evolução se deseja determinar; t é o tempo, medido a partir do início da simulação de resfriamento contínuo; x é a coordenada espacial, medida a partir da interface entre a cementita pró-eutetóide e a austenita; e $D_\gamma(T)$ é o coeficiente de difusão do carbono na austenita, dependente da temperatura instantânea T (Crank, 1975).

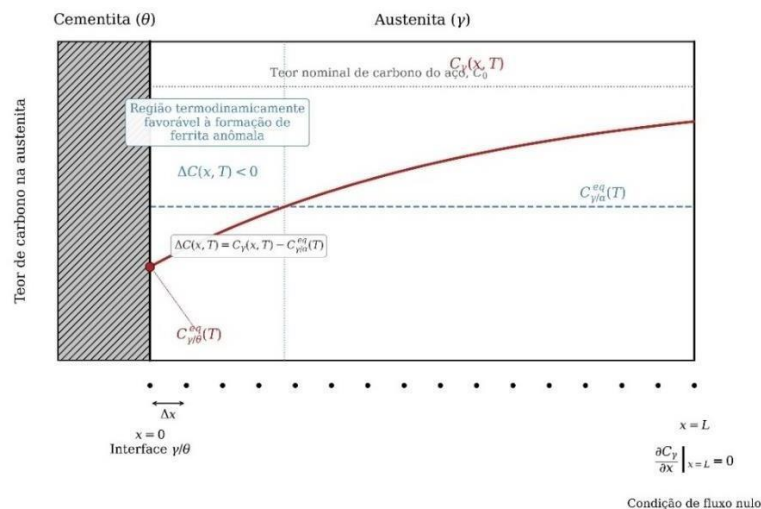
O coeficiente de difusão $D_\gamma(T)$ foi considerado dependente da temperatura segundo uma relação de Arrhenius, apresentada na Equação 3.4 desta revisão e reproduzida na Equação 3.8 (Ågren, 1986).

$$D_\gamma(T) = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3.8)$$

Nessa relação, D_0 é o fator pré-exponencial, correspondente ao valor limite de D_γ para uma temperatura hipoteticamente infinita; Q é a energia de ativação para a difusão do carbono na austenita; e R é a constante universal dos gases (Ågren, 1986). Modelos numéricos construídos sobre esse mesmo arcabouço têm sido validados experimentalmente na literatura recente: Pernach (2019) desenvolveu um modelo multiescala baseado na solução por elementos finitos da segunda lei de Fick para descrever o crescimento lateral e frontal de lamelas de ferrita e cementita em grãos de austenita, validando o modelo para dois aços eutetóides e demonstrando sua capacidade de prever o espaçamento interlamelar resultante sob diferentes condições de resfriamento.

Nesse tipo de modelagem, o domínio de solução representa fisicamente a região de austenita imediatamente adjacente à cementita pró-eutetóide, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 3.20. Nesse esquema, a posição x igual a zero coincide com a interface entre a cementita e a austenita, onde se impõe a condição de equilíbrio local C_γ/θ eq(T) expressa pela Equação 3.12; a curva de concentração, definida no domínio austenítico, representa o perfil $C_\gamma(x,T)$ resultante da difusão, evidenciando o empobrecimento de carbono nas proximidades da interface em relação ao teor nominal do aço, C_0 ; e a região sombreada, delimitada entre a interface e o ponto em que a curva $C_\gamma(x,T)$ intercepta a linha C_γ/α eq(T), indica a extensão espacial em que o critério termodinâmico $\Delta C(x,T)$ menor que zero, estabelecido pela Equação 3.14, é satisfeito, correspondendo à região termodinamicamente favorável à nucleação de ferrita anômala.

Figura 3.20 - Representação esquemática do domínio computacional unidimensional, do perfil de concentração de carbono na austenita adjacente à cementita pró-eutetóide e da região termodinamicamente favorável à formação de ferrita anômala.



Fonte: Elaborada pela autora com base em Crank (1975), Zener (1946) e nos parâmetros do modelo computacional empregado neste trabalho.

A discretização espacial desse tipo de domínio, de comprimento total L, em N_x pontos igualmente espaçados resulta no espaçamento de malha Δx apresentado na Equação 3.9 (Crank, 1975).

$$\Delta x = \frac{L}{N_x - 1} \quad (3.9)$$

Nessa equação, Δx é a distância entre dois pontos consecutivos da malha de discretização espacial, L é o comprimento total do domínio simulado e N_x é o número total de pontos espaciais da malha, de modo que N_x menos um corresponde ao número de intervalos entre esses pontos. A evolução temporal, nesses modelos, é comumente obtida por discretização explícita, com passo de tempo Δt fixo ao longo da simulação (Crank, 1975).

A estabilidade numérica do método de diferenças finitas explícito aplicado à solução da Equação 3.7 é governada pelo número de Fourier discreto F_o , definido pela Equação 3.10 (Crank, 1975).

$$F_o = \frac{D}{\Delta x^2} \quad (3.10)$$

Nessa equação, D é o coeficiente de difusão avaliado na temperatura correspondente ao instante de tempo simulado, conforme a Equação 3.8; Δt é o passo de tempo da discretização; e Δx é o espaçamento espacial da malha, definido pela Equação 3.9. A condição de estabilidade F_o menor que 0,5 precisa ser respeitada ao longo de toda a simulação, para todos os valores de $D\gamma(T)$ percorridos durante o resfriamento contínuo, de modo a garantir a convergência numérica da solução (Crank, 1975). Com o número de Fourier assim definido, a equação diferencial é resolvida pelo método explícito de diferenças finitas apresentado na Equação 3.11.

$$C_i^{n+1} = C_i^n + F_o(C_{i+1}^n - 2C_i^n + C_{i-1}^n) \quad (3.11)$$

Nessa equação, C_i^n é o teor de carbono calculado no ponto espacial i da malha de discretização, no instante de tempo n; C_i^{n+1} é o teor de carbono nesse mesmo ponto, no instante de tempo seguinte, n mais um; C_{i-1}^n e C_{i+1}^n são os teores de carbono calculados nos pontos espaciais imediatamente anterior e posterior ao ponto i, respectivamente, no mesmo instante n; e F_o é o número de Fourier discreto definido pela Equação 3.10, que pondera a contribuição da curvatura espacial do perfil de concentração sobre a evolução temporal em cada ponto da malha (Crank, 1975).

O ciclo térmico, nesses modelos, é imposto como uma função da temperatura em relação

ao tempo, de modo consistente com a hipótese de equilíbrio local discutida por Zener (1946) e com dados termodinâmicos de entrada obtidos de simulações de equilíbrio, como as apresentadas no tópico anterior desta revisão (Kozeschnik, 2013).

Na interface com a cementita pró-eutetóide, posição x' igual a zero, impõe-se condição de equilíbrio local, conforme a Equação 3.12, representando o consumo de carbono pela cementita e a consequente depleção local na austenita discutida nos tópicos anteriores desta revisão (Chairuangsi; Edmonds, 2000).

$$C_{\gamma}(x' = 0T) = C_{\gamma/\theta}^{eq}(T) \quad (3.12)$$

Nessa equação, $C_{\gamma}(x'=0T)$ é o teor de carbono da austenita avaliado exatamente na posição da interface com a cementita, na temperatura T do instante simulado, e $C_{\gamma/\theta}^{eq}(T)$ é o teor de carbono de equilíbrio da austenita em coexistência com a cementita naquela mesma temperatura, grandeza obtida diretamente da simulação termodinâmica no MatCalc® apresentada no tópico anterior desta revisão (Kozeschnik, 2013).

Na extremidade oposta do domínio, posição x igual a L , aplica-se condição de fluxo nulo, conforme a Equação 3.13, refletindo a hipótese de que essa região permanece com composição aproximadamente igual à composição nominal do aço ao longo da simulação, sem troca líquida de carbono através dessa fronteira (Zener, 1946).

$$\frac{\partial C_{\gamma}}{\partial x} = 0 \quad (3.13)$$

Nessa equação, o termo $\partial C_{\gamma}/\partial x$, avaliado na posição x igual a L , representa o gradiente espacial de concentração de carbono naquela extremidade do domínio; sua imposição como nulo equivale a afirmar que não há fluxo difusivo de carbono atravessando essa fronteira, condição fisicamente justificada pela distância suficiente entre essa posição e a interface em que ocorre o empobrecimento de carbono (Zener, 1946).

A formação de ferrita é avaliada por meio da comparação entre o teor local de carbono na austenita e a composição de equilíbrio da austenita em coexistência com ferrita, conforme o critério termodinâmico apresentado na Equação 3.14 (Chairuangsi; Edmonds, 2000).

$$\Delta C = C_{\gamma}(x'T) - C_{\gamma/\alpha}^{eq}(T) \quad (3.14)$$

Nessa equação, ΔC é a variável de decisão do critério termodinâmico; $C_{\gamma}(x'T)$ é o teor de carbono calculado pelo modelo de difusão, na posição x e temperatura T consideradas, obtido da solução numérica da Equação 3.7; e $C_{\gamma/\alpha}^{eq}(T)$ é o teor de carbono de equilíbrio da austenita

em coexistência com a ferrita naquela temperatura. Regiões nas quais ΔC é menor que zero são consideradas termodinamicamente favoráveis à formação de ferrita, retomando o mecanismo de empobrecimento local discutido por Chairuangsi e Edmonds (2000) e por Miyamoto, Karube e Furuhashi (2016) nos tópicos anteriores desta revisão. A espessura da região permissiva é definida como o maior valor de x para o qual essa condição é satisfeita, conforme a Equação 3.15 (Chairuangsi; Edmonds, 2000).

$$h_{\alpha}^{permitida}(T) = \max\{x \mid C_{\gamma}(x'T) < C_{\gamma/\alpha}^{eq}(T)\} \quad (3.15)$$

Nessa equação, $h_{\alpha}^{permitida}(T)$ é a espessura da região termodinamicamente permissiva à formação de ferrita, na temperatura T , definida como o maior valor da coordenada espacial x para o qual o teor de carbono calculado $C_{\gamma}(x'T)$ permanece inferior ao teor de carbono de equilíbrio $C_{\gamma/\alpha}^{eq}(T)$; a notação $\max\{x \mid \text{condição}\}$ indica o valor máximo de x que satisfaz a condição indicada (Chairuangsi; Edmonds, 2000).

A satisfação do critério termodinâmico expresso pela Equação 3.14 indica apenas a possibilidade de formação de ferrita, sem quantificar a extensão efetivamente formada desse constituinte, uma vez que a nucleação e o crescimento de uma nova fase são processos cineticamente controlados (Bhadeshia; Honeycombe, 2017). Para estimar a espessura efetivamente formada de ferrita anômala, modelos cinéticos fenomenológicos baseados em crescimento controlado por mobilidade de interface têm sido empregados na literatura, expressos pelas Equações 3.16 e 3.17 (Bhadeshia; Honeycombe, 2017).

$$\frac{dh_{\alpha}}{dt} = v_{\alpha} \quad (3.16)$$

$$v_{\alpha} = k_{\alpha}(T)(C_{\gamma/\alpha}^{eq} - C_{\gamma}^{local})^m \quad (3.17)$$

Na Equação 3.16, h_{α} é a espessura da ferrita anômala formada, t é o tempo, e dh_{α}/dt é, portanto, a taxa de crescimento dessa espessura ao longo do tempo, igual à velocidade de avanço da interface entre a ferrita e a austenita, v_{α} . Na Equação 3.17, essa velocidade é expressa como o produto entre $k_{\alpha}(T)$, uma mobilidade efetiva da interface entre ferrita e austenita, dependente da temperatura, e a diferença entre $C_{\gamma/\alpha}^{eq}$, o teor de carbono de equilíbrio da austenita em coexistência com a ferrita, e C_{γ}^{local} , o teor de carbono da austenita avaliado especificamente na posição da interface em crescimento, obtido da solução da Equação 3.7; essa diferença é elevada ao expoente fenomenológico m , adotado como igual a um neste modelo (Bhadeshia; Honeycombe, 2017). A dependência térmica da mobilidade efetiva k_{α} é descrita, nesses

modelos, por uma relação de Arrhenius, apresentada na Equação 3.18.

$$k_{\alpha}(T)=k_{\alpha,ref}\exp[-Q_{\alpha}/R (1/T - 1/T_{ref})] \quad (3.18)$$

Nessa equação, $k_{\alpha,ref}$ é a mobilidade de interface na temperatura de referência T_{ref} ; Q_{α} é uma energia de ativação efetiva associada ao processo de migração da interface entre ferrita e austenita, distinta da energia de ativação Q para difusão de carbono na austenita empregada na Equação 3.8, uma vez que descreve um processo cineticamente diferente, relacionado à mobilidade atômica na própria interface; R é a constante universal dos gases; e T é a temperatura absoluta no instante simulado (Bhadeshia; Honeycombe, 2017).

Nesse tipo de modelagem, a espessura cinética efetivamente formada é limitada pela extensão da região termodinamicamente permissiva, conforme a Equação 3.19, na qual $h_{\alpha}^{real}(T)$ é a espessura de ferrita anômala obtida pela integração temporal da Equação 3.16, e $h_{\alpha}^{permitida}(T)$ é a espessura máxima definida pela Equação 3.15; essa desigualdade garante que o modelo cinético não preveja a formação de ferrita anômala além dos limites impostos pela própria termodinâmica do sistema (Chairuangsi; Edmonds, 2000).

$$h_{\alpha}^{real}(T) \leq h_{\alpha}^{permitida}(T) \quad (3.19)$$

Esse arcabouço teórico e numérico, que combina a solução da equação de difusão de carbono com critérios termodinâmicos e cinéticos para a formação de novas fases, fornece a base conceitual empregada neste trabalho para avaliar a possibilidade de formação de ferrita anômala induzida pela precipitação de cementita pró-eutetóide nos aços C-Mn e C-Mn-Nb investigados, com respaldo na validação experimental apresentada por Pernach (2019). Os valores dos parâmetros adotados, o intervalo de temperatura efetivamente simulado para cada aço e os resultados quantitativos obtidos para a espessura e a extensão espacial da ferrita anômala em cada condição de resfriamento estudada são apresentados na Metodologia e no capítulo de Resultados e Discussão, respectivamente.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

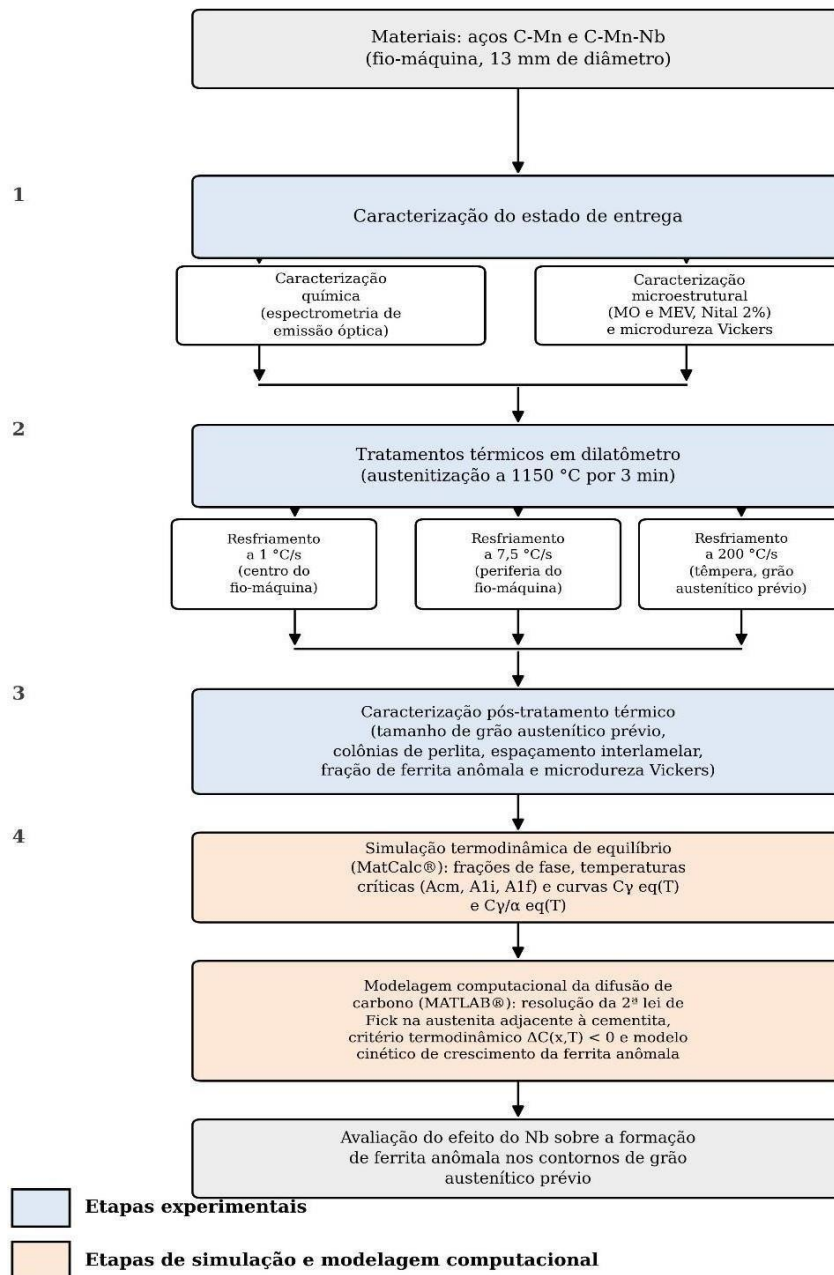
4.1 Descrição Geral

O trabalho científico em questão foi organizado em quatro etapas com o intuito de avaliar os efeitos da adição de um elemento de liga, o nióbio, em um aço alto carbono. Portanto, foram analisadas tanto amostras com a presença desse elemento quanto corpos de prova constituídos majoritariamente de carbono e manganês, que são os elementos característicos do tipo de aço estudado.

Essa divisão foi descrita pelo fluxograma ilustrado na Figura 4.1. Inicialmente, houve a preparação dos corpos de prova para realizar as caracterizações no estado de entrega. Nessa etapa, foram feitas avaliações químicas e microestruturais, assim como ensaios de microdureza foram executados nos aços estudados. A priori, o objetivo primordial dessa primeira etapa era, por meio do método de oxidação por contraste, analisar o tamanho das colônias de perlita e averiguar os espaçamentos interlamelares. Posteriormente, foram realizados tratamentos térmicos por meio do processo de têmpera no dilatômetro, nos aços austenitizados a 1150 °C, para que o tamanho do grão austenítico prévio fosse medido. Após essa etapa, diferentes taxas de resfriamento foram aplicadas às amostras para que as curvas dilatométricas pudessem ser analisadas. Os corpos de prova termicamente tratados foram submetidos a procedimentos de caracterização microestrutural e a ensaios de microdureza, com o objetivo de avaliar, nesse cenário de austenitização, os efeitos da adição de Nb combinados a diferentes taxas de resfriamento sobre as principais características microestruturais e a microdureza de aços alto carbono.

Cabe ressaltar que, inicialmente, o objetivo do trabalho em questão era investigar se a adição do nióbio facilitaria a formação da cementita pró-eutetóide; porém, ao longo de todas as análises, verificou-se que, contrariamente ao apontado pela indústria, não há formação de uma rede de cementita pró-eutetóide, mas sim de ferrita anômala. Portanto, os resultados foram analisados com o foco principal em verificar se houve refinamento do grão austenítico prévio, do tamanho médio das colônias de perlita e dos espaçamentos interlamelares, quando o elemento de liga foi adicionado ao aço alto carbono, de modo a elaborar uma conclusão analisando se o acréscimo do nióbio, nas condições avaliadas neste trabalho, é capaz de garantir maior dureza, tenacidade e resistência mecânica ao aço.

Figura 4.1-Fluxograma representativo das etapas de avaliação dos efeitos da adição de nióbio em aço alto carbono, incluindo as etapas de caracterização experimental, tratamentos térmicos, e simulação termodinâmica e modelagem computacional para investigação da formação de ferrita anômala.



Fonte: Elaborada pela autora.

4.2 Materiais

Os aços utilizados neste trabalho foram caracterizados por Pessoa (2022) como hipereutetoides do grau SWRH 82B, segundo a norma JIS G3506 (2017). Um deles contém o elemento de liga nióbio, enquanto o outro é constituído basicamente por carbono e manganês. Ambos os aços foram obtidos por lingotamento contínuo de tarugos com seção de 160 x 160 mm, utilizando os mesmos parâmetros e a mesma campanha de aciaria. A partir desses tarugos, foram produzidas bobinas de fio-máquina com 13,00 mm de diâmetro e cerca de duas toneladas cada, laminadas a quente em uma única etapa, com todas as configurações do processo mantidas inalteradas entre os dois aços.

Esse tipo de fio-máquina é destinado à fabricação de fios e cordoalhas de aço, cabos formados por arames torcidos de forma helicoidal, utilizados na técnica de concreto protendido. Nessa técnica, o aço é tracionado e ancorado antes ou depois da concretagem, com o objetivo de aumentar substancialmente a resistência do concreto. A composição química dos aços estudados, expressa em porcentagem em massa, está apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1- Composição química (% em massa) dos aços deste trabalho.

Aço	%C	%Mn	%Si	%P_{máx}	%S_{máx}	%Cr	%Nb
C-Mn	0,79-0,86	0,60-0,90	0,15-0,35	0,030	0,030	0,15-0,35	
C-Mn-Nb	0,79-0,86	0,60-0,90	0,15-0,35	0,030	0,030	0,15,035	0,010-0,040

Fonte: Elaborada pela autora.

As especificações de propriedades mecânicas referentes ao fio-máquina com 13,00 mm de diâmetro, especificadas por Pessoa (2022) conforme demandado pelo mercado consumidor, estão apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2- Propriedades mecânicas do fio-máquina com 13,00mm de diâmetro.

Limite de resistência em tração (MPa)	Redução de Área mínima (%)
1.140 a 1240	30

Fonte: Elaborada pela autora.

4.3 Caracterização do Estado de Entrega

4.3.1 Caracterização química

Com o intuito de estabelecer a composição química dos aços estudados, foi realizada uma análise química utilizando a técnica de espectrometria de emissão óptica, em concordância com a norma ASTM E415 (2021), sendo que o equipamento utilizado foi o ARL Metal Analyser, modelos 3460 e 4460.

4.3.2 Caracterização microestrutural

Para a identificação das fases e dos constituintes, ou seja, da microestrutura geral dos aços utilizados neste trabalho em seu estado de entrega, foram seguidos os procedimentos padrões de preparação metalográfica de acordo com a norma ASTM E3-11 (2017). As amostras analisadas foram retiradas do fio-máquina por meio de um corte no sentido transversal. A caracterização do material estudado foi realizada em posições específicas dos aços, como o centro, a metade do raio e a superfície, para que pudessem ser avaliadas possíveis segregações, além da análise com relação às diferentes taxas de resfriamento aplicadas a essas regiões. O processo de obtenção das amostras, bem como a consideração realizada sobre a segregação, é representado esquematicamente pela Figura 4.2.

Figura 4.2- Representação esquemática das posições de amostragem ao longo da seção transversal do fio-máquina (superfície, meio-raio e centro), indicando os locais de análise microestrutural e de medição do tamanho médio de colônia de perlita e do espaçamento interlamelar perlítico.



Fonte: Elaborada pela autora.

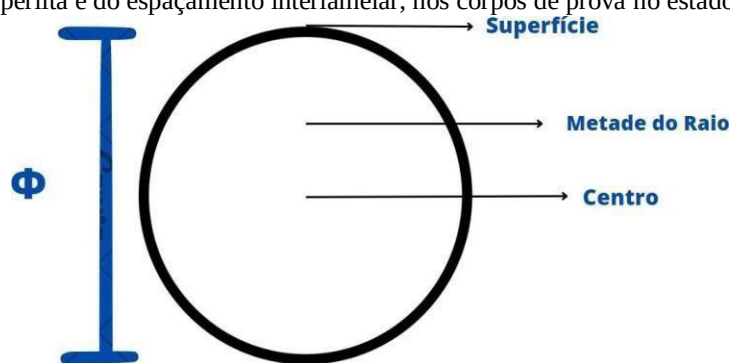
4.3.2.1 Tamanho das colônias de perlita

As amostras retiradas ao longo da seção transversal do fio-máquina foram submetidas à técnica de oxidação por contraste seguida de ataque térmico, método empregado por Faria *et al.* (2021) para a revelação metalográfica de colônias de perlita por meio de microscopia óptica. Os corpos de prova foram segmentados nas regiões de superfície e metade do raio, conforme indicado na Figura 4.3, com o objetivo de caracterizar o gradiente microestrutural decorrente

do perfil não uniforme de taxas de resfriamento ao longo da seção transversal do fio-máquina durante o processamento industrial.

Essa segmentação por região é procedimento usual em metalografia de produtos laminados a quente, uma vez que a taxa de resfriamento varia radialmente da superfície ao centro, sendo mais elevada nas regiões periféricas em razão da maior taxa de extração de calor para o meio de resfriamento, e mais branda nas regiões centrais, onde a extração de calor depende da condução através do próprio material. Essa variação radial de taxa de resfriamento influencia diretamente a cinética das transformações de fase, condicionando a fração, a morfologia e a distribuição espacial dos constituintes microestruturais formados, e reflete-se em propriedades mecânicas locais como dureza, tenacidade e resistência à tração. A caracterização por região permite, portanto, correlacionar de forma sistemática o gradiente de taxa de resfriamento imposto pelo processo industrial às respostas microestruturais e mecânicas resultantes, subsidiando a otimização de parâmetros de tratamento térmico e a previsão de desempenho do material em serviço.

Figura 4.3- Representação esquemática das posições de amostragem empregadas na medição do tamanho de colônia de perlita e do espaçamento interlamelar, nos corpos de prova no estado de entrega.



Fonte: Elaborada pela autora.

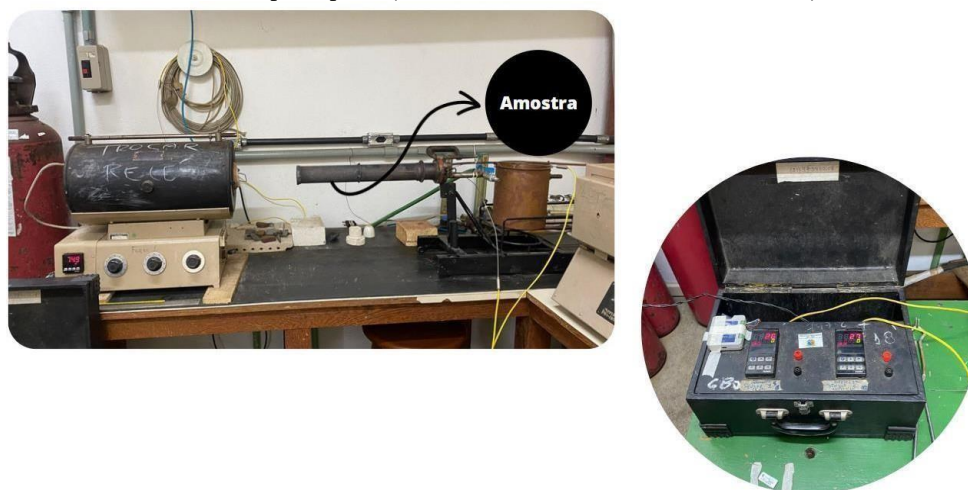
A revelação metalográfica das colônias de perlita foi realizada por meio da técnica de oxidação térmica controlada, em forno tubular de atmosfera controlada do Laboratório de Tratamentos Térmicos e Microscopia Óptica (LTM/DEMET/Escola de Minas/UFOP), ilustrado na Figura 4.4, sendo as amostras previamente embutidas mecanicamente e polidas. O equipamento permite o aquecimento das amostras sob atmosfera protetora em câmara de temperatura uniforme, monitorada por sensores posicionados estrategicamente ao longo do forno, viabilizando o controle preciso das condições de oxidação impostas à superfície polida do corpo de prova.

O princípio da técnica consiste em promover a oxidação seletiva e controlada da superfície metalográfica: sob temperatura e atmosfera adequadas, a formação de um filme fino

de óxido ocorre de maneira diferenciada sobre a ferrita e a cementita, em função de suas distintas composições químicas e reatividades, gerando contraste ótico entre as lamelas de perlita e permitindo a individualização das colônias por microscopia óptica sem a necessidade de ataque químico convencional. As amostras foram posicionadas em suportes apropriados no interior do forno tubular, sob vazão contínua de argônio, gás inerte empregado como atmosfera protetora para manter baixa pressão parcial de oxigênio e prevenir contaminação superficial indesejada durante o tratamento.

O ciclo térmico consistiu em aquecimento até a faixa de 600 a 605 °C, com permanência de 13 minutos nessa condição de oxidação, sob vazão de argônio de 1,7 L/min, totalizando 35 minutos de processamento térmico entre aquecimento e patamar de oxidação. Ao término do patamar, o aquecimento foi interrompido gradualmente, permitindo o resfriamento das amostras até a temperatura ambiente sob fluxo contínuo de argônio, de modo a evitar reoxidação superficial durante o resfriamento. A caracterização microestrutural subsequente foi conduzida em microscópio óptico Leica, modelo DM2700M, com aumento de 500 vezes, em cinco campos selecionados aleatoriamente em cada região pré-determinada do corpo de prova.

Figura 4.4- Forno tubular de atmosfera controlada empregado na técnica de oxidação por contraste para revelação metalográfica das colônias de perlita, desenvolvido pelo Laboratório de Tratamentos Térmicos e Microscopia Óptica (LTM/DEMET/Escola de Minas/UFOP).



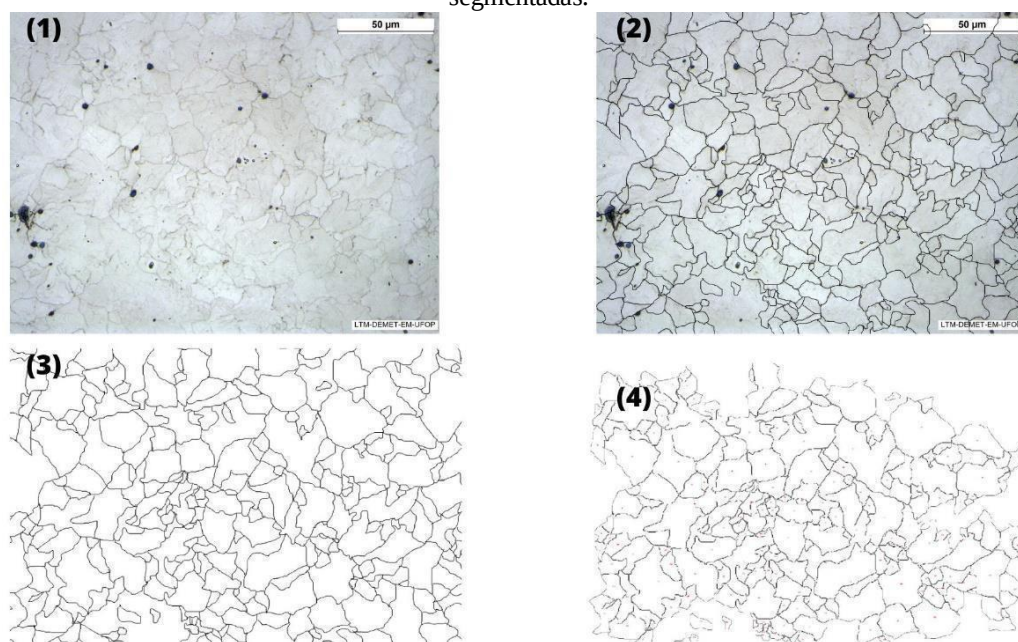
Fonte: Elaborada pela autora.

O dimensionamento das colônias perlíticas foi realizado pelo método do diâmetro circular equivalente, no qual a área de cada colônia identificada é convertida na área de um círculo de diâmetro correspondente, permitindo expressar geometrias irregulares por meio de um parâmetro linear único e comparável entre diferentes campos e amostras. Previamente à quantificação, as imagens obtidas por microscopia óptica foram submetidas a segmentação

manual, etapa em que os contornos das colônias de perlita foram delineados individualmente, de modo a estabelecer as fronteiras de referência para o processamento digital subsequente.

A partir da imagem segmentada, aplicou-se, no software ImageJ, o recurso de ajuste de threshold, técnica de binarização que converte a imagem em escala de cinza em uma representação binária, na qual pixels são classificados como pertencentes ou não às colônias de perlita com base em seu nível de intensidade luminosa, permitindo a identificação automática das interfaces entre colônias adjacentes. Por meio de algoritmos de reconhecimento automático de imagem, as colônias assim delimitadas foram individualizadas e submetidas à contagem e à mensuração de área. O tamanho médio das colônias perlíticas foi então determinado pelo método do diâmetro circular equivalente, em conformidade com as normas ASTM E112 (2013) e ASTM E1382 (2015), para cada tipo de aço e posição analisados. As etapas sequenciais desse procedimento estão ilustradas na Figura 4.5.

Figura 4.5-Etapas do procedimento de quantificação do tamanho de colônia de perlita por análise de imagem: (1) micrografia do corpo de prova após oxidação por contraste; (2) segmentação manual das colônias; (3) aplicação do recurso de ajuste de threshold no software ImageJ; (4) identificação e individualização das colônias segmentadas.



Fonte: Elaborada pela autora.

4.3.2.2 Espaçamento interlamelar perlítico

Para a determinação dos espaçamentos interlamelares perlíticos, os corpos de prova foram igualmente divididos nas três regiões de análise (centro, metade do raio e superfície), preparados metalograficamente conforme a norma ASTM E3 e atacados quimicamente com Nital 2%. A caracterização foi conduzida em microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo Tescan VEGA3, com aumento de 15000 vezes, no Nanolab, DEMET,

REDEMAT/EM/UFOP, totalizando 10 campos analisados por região.

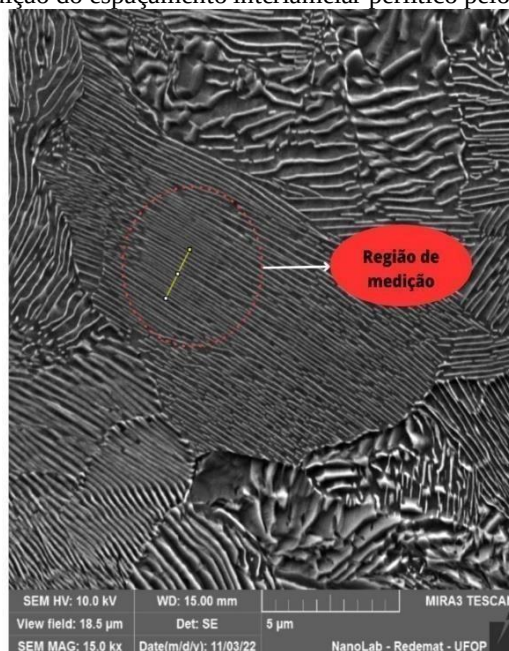
A seleção dos campos priorizou colônias perlíticas cujas lamelas se apresentassem perpendiculares ao plano de polimento, critério estereológico necessário para a obtenção do espaçamento interlamelar em sua verdadeira grandeza. Segundo Krauss (2005), quando o plano de corte não é perpendicular ao empilhamento lamelar, a projeção observada corresponde a um espaçamento aparente, sistematicamente superior ao valor real, em razão do efeito de escorço geométrico introduzido por lamelas inclinadas em ângulos inferiores a 90° em relação ao plano de polimento. Colônias com menor espaçamento aparente foram, portanto, priorizadas como indicativo dessa condição de perpendicularidade, por permitirem maior resolução das interfaces entre ferrita e cementita, das inclusões e de demais heterogeneidades microestruturais, minimizando o erro de medição inerente à técnica.

A quantificação foi realizada pelo método do intercepto linear, no software ImageJ: traçou-se um segmento de reta sobre as regiões previamente identificadas como de menor espaçamento aparente, contabilizando-se o número de lamelas interceptadas ao longo de seu comprimento, conforme expresso pela Equação 4.1, técnica também empregada por Rodrigues e Faria (2021) e por Porcaro *et al.* (2019). A Figura 4.6 apresenta um exemplo de imagem de MEV com a indicação do segmento de reta utilizado para essa medição.

$$SDAS = \frac{L}{N-1} \quad (4.1)$$

Nessa equação, SDAS corresponde ao espaçamento interlamelar médio, L é o comprimento do segmento de reta traçado sobre a imagem e N é o número de lamelas interceptadas ao longo desse segmento, de modo que o denominador N menos um representa o número de intervalos formados entre as lamelas interceptadas. A Figura 4.6 apresenta um exemplo de imagem de MEV com a indicação do segmento de reta utilizado para essa medição.

Figura 4.6-Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com aumento de 15000 vezes, referente à região central do aço C-Mn no estado de entrega, atacado com Nital 2%, com indicação do segmento de reta utilizado para a medição do espaçamento interlamelar perlítico pelo método do intercepto linear.



Fonte: Elaborada pela autora (LTM/DEMET/Escola de Minas/UFOP).

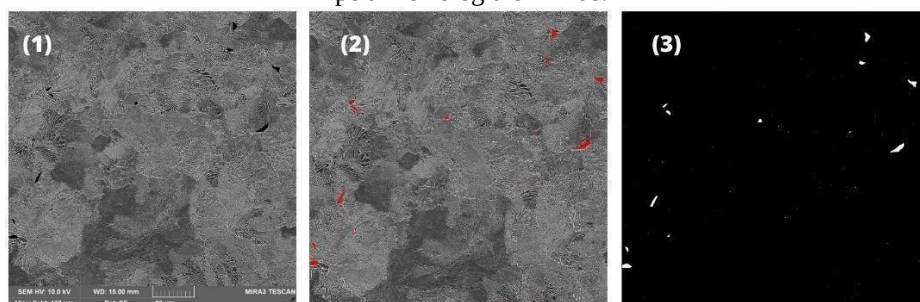
4.3.2.3 Quantificação da ferrita anômala

Neste trabalho, avaliou-se a fração desse constituinte, denominado ferrita anômala em conformidade com a terminologia adotada na Revisão Bibliográfica, ao longo da seção transversal do material no estado de entrega, com o objetivo de caracterizar sua distribuição radial e verificar a existência de variações estatisticamente relevantes entre as regiões analisadas. Embora as regiões superficiais estejam mais expostas ao fenômeno difusional de decarbonetação, o perfil radial de taxas de resfriamento inerente ao processo industrial de laminação impõe condição antagônica: a região central, por apresentar menor taxa de extração de calor, permanece por período mais prolongado em temperaturas favoráveis à difusão, favorecendo adicionalmente a formação desse constituinte independentemente do efeito da decarbonetação. A sobreposição desses dois mecanismos, decarbonetação e cinética de resfriamento, motivou a investigação sistemática da variação radial da fração desse constituinte no estado de entrega.

A quantificação metalográfica desse constituinte também foi conduzida por região, a partir de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, modelo Tescan VEGA3, com seleção de cinco campos representativos nas posições de centro, superfície e metade do raio. A seleção dos campos priorizou regiões de maior contraste topográfico do constituinte de interesse em relação à matriz perlítica circundante, requisito essencial à correta segmentação

pelo software de quantificação, uma vez que esse constituinte apresenta baixo relevo relativo em comparação à perlita adjacente, em razão de sua maior taxa de dissolução química quando submetido ao ataque com reativo Nital 2%, o que confere às suas regiões morfologia característica em ilhas nas imagens de elétrons secundários. Previamente à segmentação automática, foi realizado realce manual de contraste no software Paint, etapa necessária para discriminar seletivamente esse constituinte da ferrita lamelar presente no interior das colônias perlíticas, a qual, sem esse pré-tratamento, seria indevidamente incluída na quantificação. Na sequência, empregou-se o recurso de ajuste de threshold do software ImageJ para a segmentação binária das regiões de interesse. A fração volumétrica desse constituinte foi determinada pelo método das áreas, em conformidade com a norma ASTM E1245-03, sendo calculadas a média percentual e o desvio padrão para cada região analisada. A Figura 4.7 ilustra as etapas sequenciais desse procedimento.

Figura 4.7 - Etapas do procedimento de quantificação da fração de ferrita anômala por análise de imagem: (1) micrografia obtida por MEV após realce manual de contraste no software Paint; (2) aplicação do recurso de ajuste de threshold no software ImageJ; (3) identificação e segmentação das regiões do constituinte, evidenciadas pela morfologia em ilhas.



Fonte: Elaborada pela autora.

4.3.3 Ensaio de microdureza

A caracterização mecânica do estado de entrega foi complementada por ensaios de microdureza Vickers, conduzidos em conformidade com a norma ASTM E92-17 (2017), em ambos os aços investigados, com varredura ao longo de toda a seção transversal dos corpos de prova.

As indentações foram realizadas nas mesmas regiões pré-determinadas para as demais caracterizações microestruturais, centro, metade do raio e superfície, conforme representado na Figura 4.2, totalizando 10 medições por região, de modo a permitir tratamento estatístico representativo da dispersão de dureza em cada posição. Os ensaios foram executados em microdurômetro Pantec, modelo HXD 1000TM, com aplicação de carga de 300 gf durante tempo de permanência de 5 segundos, parâmetros definidos conforme a norma de referência.

Para cada região, foram calculadas a média aritmética e o desvio médio dos valores individuais de dureza obtidos.

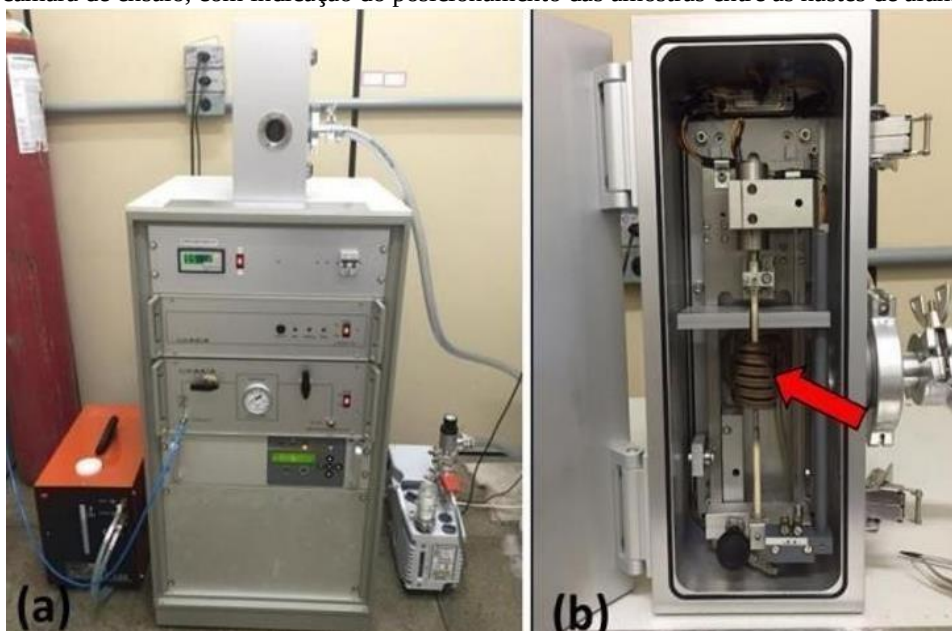
Todos os ensaios descritos foram conduzidos no Laboratório de Tratamentos Térmicos e Microscopia Óptica (LTM/DEMET/UFOP).

4.4 Efeito da Taxa de Resfriamento

4.4.2 Dilatometria

Concluídas as etapas de caracterização do estado de entrega, novos corpos de prova de cada aço foram submetidos a ensaios de dilatometria, procedimento que consistiu em austenitizar as amostras por aquecimento controlado, mantê-las em patamar isotérmico por intervalo de tempo definido e, na sequência, resfriá-las sob velocidade constante, conforme detalhado nos subtópicos seguintes. Todos os tratamentos térmicos foram conduzidos no dilatômetro de têmpera R.I.T.A. L78, da Linseis, no Laboratório de Tratamentos Térmicos e Microscopia Óptica (LTM/DEMET/UFOP), representado na Figura 4.8. Os corpos de prova empregados foram obtidos por corte transversal do fio-máquina, nas posições indicadas na Figura 4.2, e usinados em geometria cilíndrica, com altura aproximada de 10 mm e diâmetro de 3 mm.

Figura 4.8- Dilatômetro de têmpera R.I.T.A. L78 (Linseis): (a) vista geral do equipamento, instalado no Laboratório de Tratamentos Térmicos e Microscopia Óptica (LTM/DEMET/Escola de Minas/UFOP); (b) detalhe da câmara de ensaio, com indicação do posicionamento das amostras entre as hastes de alumina.

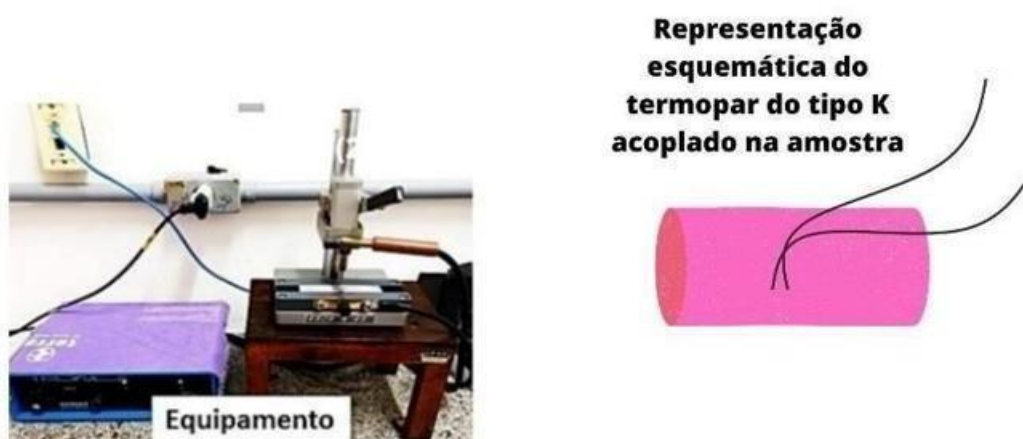


Fonte: adaptada de Cardoso.

O comprimento inicial (L_0) de cada corpo de prova foi previamente determinado por paquímetro e inserido como parâmetro de entrada no *software* de controle do dilatômetro, viabilizando o cálculo da variação relativa de comprimento ($\Delta L/L_0$) ao longo de todo o ciclo térmico e subsidiando o tratamento matemático posterior dos dados dilatométricos.

Na sequência, foram soldados aos corpos de prova termopares do tipo K (cromel/alumel), destinados ao monitoramento contínuo da temperatura durante o tratamento térmico, conforme ilustrado na Figura 4.9. Previamente à soldagem, as superfícies dos corpos de prova foram cuidadosamente limpas, de modo a eliminar óxidos e impurezas que pudessem comprometer a fixação. Os termopares foram fixados na região central de cada amostra por solda ponto, sob tensão aproximada de 25 V; essa posição foi adotada para minimizar interferências térmicas nas extremidades, associadas ao efeito dissipativo das hastes de alumina utilizadas como suporte no equipamento.

Figura 4.9 - Representação esquemática do equipamento e da técnica de soldagem do termopar tipo K na superfície do corpo de prova.



Fonte: Adaptada de Oliveira (2016).

4.4.3 Austenitização das amostras

O processo de austenitização foi conduzido em seis corpos de prova, três do aço C-Mn e três do aço C-Mn-Nb, com o objetivo de determinar as temperaturas críticas de início e término da decomposição da austenita durante o resfriamento, respectivamente designadas Ar_1 e Ar_3 . Partindo da temperatura ambiente, todas as amostras foram aquecidas a uma taxa de 3 °C/s até 1150 °C, patamar em que permaneceram por 3 minutos, sendo em seguida resfriadas às taxas de 1 °C/s, 7,5 °C/s e 200 °C/s.

A temperatura de austenitização de 1150 °C foi selecionada com base no comportamento de solubilização dos carbonetos de nióbio na matriz austenítica, decorrente da

elevada afinidade química entre o nióbio e o carbono, que resulta na formação de precipitados do tipo NbC durante o processamento termomecânico anterior à austenitização (Pessoa, 2022). A essa temperatura, a totalidade do nióbio presente no aço encontra-se em solução sólida substitucional na austenita, condição que elimina o efeito de ancoramento mecânico exercido pelos precipitados de NbC sobre os contornos de grão austenítico, mecanismo segundo o qual partículas de segunda fase incoerentes com a matriz exercem força de arraste sobre o contorno em migração, restringindo sua mobilidade e, conseqüentemente, o crescimento do grão (Zener, 1946).

As taxas de resfriamento de 1 °C/s e 7,5 °C/s foram selecionadas por sua compatibilidade com o perfil térmico observado, respectivamente, nas regiões central e periférica do fio-máquina durante o resfriamento contínuo em condições industriais, decorrente do gradiente radial de extração de calor inerente ao processo de laminação a quente. Essa escolha permitiu avaliar o efeito da taxa de resfriamento sobre a evolução microestrutural em condições representativas do produto real, reproduzindo em laboratório, por meio de resfriamento controlado no dilatômetro, as duas condições térmicas limites às quais o material é efetivamente submetido ao longo de sua seção transversal durante o processamento industrial.

A taxa de 200 °C/s, por sua vez, foi empregada exclusivamente para a obtenção de estrutura predominantemente martensítica, condição necessária à aplicação bem-sucedida do método de oxidação subcrítica para a revelação e a medição do tamanho de grão austenítico prévio. Essa necessidade decorre do caráter adifusional e da elevada velocidade de transformação martensítica, que preserva, na estrutura resultante à temperatura ambiente, a morfologia dos contornos de grãos austeníticos previamente existentes em alta temperatura, sem a reorganização microestrutural associada a transformações difusionais como a formação de ferrita ou perlita, as quais tenderiam a obliterar esses contornos originais (Lelis, 2022).

O método de oxidação subcrítica consiste em submeter os corpos de prova temperados a aquecimento em forno de atmosfera inerte, em temperatura inferior à temperatura crítica de transformação, condição sob a qual a oxidação ocorre preferencialmente ao longo dos contornos de grão austenítico pré-existentes, em razão da maior energia livre superficial e da maior reatividade química dessas regiões em comparação ao interior dos grãos, associadas à maior densidade de defeitos cristalinos e à maior facilidade de difusão de oxigênio ao longo dessas interfaces. Esse comportamento oxidativo preferencial permite a formação seletiva de uma fina camada de óxido decorando os contornos de grão austenítico prévios, possibilitando sua visualização e caracterização por microscopia óptica após a preparação metalográfica

convencional (Lelis, 2022). Esse processo está esquematizado na Figura 4.10.

Figura 4.10 - Representação esquemática do processo de austenitização, com indicação dos comprimentos iniciais de cada corpo de prova.



Fonte: Elaborada pela autora.

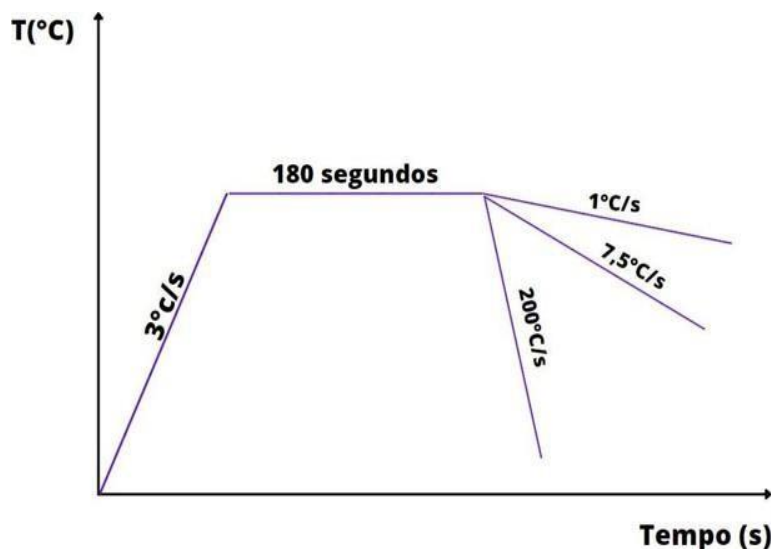
4.4.4 Resfriamento das amostras

Imediatamente após o patamar de austenitização, as amostras foram submetidas a resfriamento contínuo por injeção forçada de gás hélio até a temperatura ambiente, sob taxas controladas de 1 °C/s, 7,5 °C/s e 200 °C/s, monitoradas e regidas pelo sistema de controle do dilatômetro por meio de realimentação do sinal de temperatura fornecido pelo termopar acoplado ao corpo de prova.

A partir das curvas de variação relativa de comprimento ($\Delta L/L_0$) em função da temperatura, obtidas para cada condição de resfriamento, foram determinadas as temperaturas críticas de início e de término da decomposição da austenita, designadas Ar3 e Ar1, respectivamente, identificadas pelos pontos de desvio da linearidade da curva dilatométrica associados ao início e ao término das transformações de fase durante o resfriamento contínuo. A determinação dessas temperaturas críticas em função da taxa de resfriamento aplicada possibilitou a construção dos diagramas de transformação em resfriamento contínuo correspondentes a cada condição avaliada, ferramenta que relaciona a taxa de resfriamento imposta às temperaturas nas quais se inicia e se completa a decomposição da austenita, permitindo inferir a natureza dos constituintes formados em cada condição térmica. Os ciclos térmicos empregados, compreendendo as etapas de austenitização e resfriamento contínuo,

estão representados esquematicamente na Figura 4.11.

Figura 4.11 - Representação esquemática dos ciclos térmicos de austenitização e resfriamento contínuo empregados nos ensaios dilatométricos.



Fonte: Elaborada pela autora.

4.4.5 Tamanho de grão austenítico

Como a austenita constitui fase estável exclusivamente em temperaturas elevadas, a exemplo dos 1150°C empregados na etapa de austenitização deste trabalho, sua estrutura granular não é diretamente observável à temperatura ambiente, uma vez que a decomposição da austenita durante o resfriamento obscurece os contornos de grão originais mediante a nucleação e o crescimento de novas fases sobre essas interfaces. Por essa razão, sua revelação metalográfica exige o emprego de métodos indiretos de contraste, aplicáveis a microestruturas capazes de preservar a topologia dos contornos de grão austenítico prévio. Para essa finalidade, empregou-se o método de oxidação subcrítica na amostra submetida à taxa de resfriamento de 200°C/s , cuja microestrutura predominantemente martensítica, por resultar de transformação adifusional, preserva de forma mais fiel a geometria dos contornos de grão austenítico prévio (Lelis, 2022).

A identificação dos contornos de grãos austeníticos prévio foi realizada pelo método de oxidação por contraste, em forno tubular de atmosfera controlada. A quantificação do tamanho de grão foi conduzida pelo método dos interceptos, padronizado pela norma ASTM E112, no qual dez linhas de teste de comprimento conhecido foram sobrepostas às micrografias de cada aço, obtidas com ampliação de 50 vezes, sendo contabilizado o número de contornos

de grão interceptados por cada linha. O tamanho de grão austenítico de cada aço foi determinado como a média aritmética das medições obtidas ao longo das dez linhas de teste, procedimento conduzido com auxílio do *software ImageJ*.

4.4.6 Transformações de fase

A determinação das temperaturas críticas de transformação, para cada taxa de resfriamento investigada, foi realizada por meio da análise matemática das curvas de variação dimensional relativa obtidas experimentalmente, empregando-se o método dos desvios mínimos e o método das derivadas, cujo princípio comum consiste no cálculo da taxa de variação dimensional ao longo da curva e, na sequência, da derivada dessa taxa em relação à temperatura ou ao tempo, cujos pontos de inflexão, extremos e mudanças de sinal correspondem aos eventos de transformação de fase. O método dos desvios mínimos foi especificamente empregado para determinar as temperaturas críticas A_{r1} e A_{r3} , identificadas, respectivamente, como os pontos de início e de término do desvio de linearidade da curva dilatométrica durante o resfriamento contínuo. O método das derivadas, por sua vez, foi aplicado à investigação da decomposição isotérmica da austenita, delimitando os intervalos de tempo de início e término dessa transformação a partir dos instantes, contados a partir do início do resfriamento, em que a derivada da curva se anula, condição correspondente à tangente horizontal em relação ao eixo temporal. As temperaturas críticas assim obtidas foram posteriormente correlacionadas às respectivas taxas de resfriamento, sendo essa análise apresentada no capítulo de Resultados e Discussão.

Complementarmente, na etapa de caracterização do estado de entrega, um corpo de prova de cada aço foi submetido a ciclo de têmpera no dilatômetro, compreendendo aquecimento até 1150 °C, permanência isotérmica de 3 minutos para assegurar austenitização completa e resfriamento a 200 °C/s, visando à obtenção de estrutura predominantemente martensítica. Nessa condição de resfriamento acelerado, a transformação martensítica manifestou-se por variação dimensional expressiva, caracterizada por aumento de volume da amostra, fenômeno denominado expansão volumétrica e atribuído à diferença de empacotamento atômico entre a estrutura cúbica de faces centradas da austenita, de maior fator de empacotamento, e a estrutura tetragonal de corpo centrado da martensita, resultante da distorção da rede cristalina imposta pela retenção intersticial forçada de carbono durante a transformação adifusional.

4.4.7 Caracterização microestrutural

Após os tratamentos térmicos realizados no dilatômetro, as amostras foram submetidas à sequência padrão de preparação metalográfica, compreendendo embutimento, lixamento, polimento e ataque químico com Nital 2%, para revelação da microestrutura resultante de cada ciclo térmico. O embutimento inicial em resina polimérica das amostras resfriadas às taxas de 1 °C/s e 7,5 °C/s foi posteriormente removido e substituído por embutimento mecânico, procedimento adotado em razão da incompatibilidade térmica entre resinas poliméricas convencionais e as temperaturas empregadas no tratamento de oxidação por contraste utilizado na revelação das colônias de perlita, que podem promover degradação, carbonização ou desprendimento da resina durante o ciclo térmico; somente após esse reembutimento foram conduzidas as medições do tamanho das colônias de perlita.

Uma segunda porção de cada amostra foi embutida em resina para análise em microscopia eletrônica de varredura, destinada à quantificação do espaçamento interlamelar perlítico e da fração volumétrica de ferrita anômala, seguindo os mesmos princípios metodológicos de segmentação de imagem e ajuste de *threshold* empregados na caracterização microestrutural anterior. Diferentemente do procedimento adotado para as amostras no estado de entrega, todas as medições realizadas nesta etapa foram conduzidas em regiões aleatórias da seção transversal dos corpos de prova, sem distinção posicional entre centro, meio-raio e superfície, uma vez que a reduzida dimensão transversal dos corpos de prova dilatométricos, de 3 mm de diâmetro, inviabiliza essa subdivisão espacial empregada na caracterização do material em maior escala dimensional.

4.4.8 Microdureza

A etapa final da caracterização pós-tratamento térmico consistiu na determinação da microdureza Vickers dos corpos de prova submetidos aos ciclos de austenitização e resfriamento contínuo no dilatômetro, ensaio conduzido em conformidade com a norma ASTM E92-17 (2017).

Diferentemente do procedimento adotado para as amostras no estado de entrega, a reduzida dimensão transversal dos corpos de prova dilatométricos não permitiu a subdivisão em regiões de centro, meio-raio e superfície, tendo sido realizadas 10 indentações distribuídas aleatoriamente na seção transversal de cada corpo de prova, no microdurômetro Pantec, modelo HXD 1000TM, sob carga de 300 gf aplicada por tempo de permanência de 5 segundos,

parâmetros mantidos idênticos aos empregados na caracterização do estado de entrega para garantir comparabilidade entre as condições avaliadas. Para cada condição de tratamento térmico, foram calculados a média aritmética e o desvio médio dos valores individuais de microdureza obtidos, permitindo a avaliação estatística da homogeneidade da resposta mecânica em cada ciclo térmico investigado.

4.5 Simulação Termodinâmica e Modelagem Computacional

As simulações termodinâmicas de equilíbrio foram executadas no software MatCalc®, versão 6.02, a partir das composições químicas nominais dos aços C-Mn e C-Mn-Nb determinadas por espectrometria de emissão óptica, conforme descrito no tópico 4.3.1, empregando-se o banco de dados termodinâmico apropriado ao sistema Fe-C-Mn-Nb. Foram obtidas as frações de equilíbrio de austenita, cementita e ferrita em função da temperatura, os teores de carbono de equilíbrio em cada fase e as temperaturas críticas de transformação A_{cm} , A_{11} e A_{1f} , para ambos os aços, conforme os fundamentos termodinâmicos apresentados no tópico 3.5 desta revisão.

Entre as grandezas extraídas dessas simulações, as curvas $C_{\gamma} eq(T)$ e $C_{\gamma/\theta} eq(T)$, correspondentes, respectivamente, ao teor de carbono de equilíbrio da austenita e ao teor de carbono de equilíbrio da austenita em coexistência com a cementita, foram exportadas do MatCalc® na forma de tabelas numéricas e interpoladas no ambiente MATLAB®, constituindo dado de entrada para a etapa de modelagem cinética descrita a seguir.

Os dados termodinâmicos assim obtidos, incluindo as frações de fase, o teor de carbono em cada fase e a curva $C_{\gamma/\alpha} eq(T)$, foram exportados do MatCalc® na forma de tabelas numéricas e posteriormente interpolados no ambiente MATLAB®, de modo a permitir seu uso como funções contínuas da temperatura. Dessa forma, a composição química global de cada aço estudado foi incorporada de maneira indireta ao equacionamento subsequente, por meio dessas curvas termodinâmicas de equilíbrio, e não por meio de sua reintrodução direta como variável independente. Essa interpolação constituiu a etapa de transição entre a simulação termodinâmica de equilíbrio e o modelo de difusão de carbono, descrito a seguir, que utiliza justamente a curva $C_{\gamma/\alpha} eq(T)$ como critério termodinâmico de referência ao longo de seu domínio espacial de cálculo.

O modelo de difusão de carbono na austenita adjacente à interface entre a cementita pró-eutetóide e a austenita, cujos fundamentos físicos e formulação matemática completa estão apresentados no tópico 3.6 desta revisão, foi implementado em ambiente MATLAB® e

aplicado à condição de resfriamento contínuo à taxa constante de 1 °C/s, taxa selecionada por corresponder à condição experimentalmente representativa da região central do fio-máquina, na qual a menor velocidade de resfriamento favorece de forma mais expressiva o desenvolvimento dos processos difusionais associados à formação da ferrita anômala.

A solução numérica da segunda lei de Fick (Equação 3.7) foi obtida por diferenças finitas explícitas, em domínio espacial de comprimento L igual a 40 μm , discretizado em N_x igual a 81 pontos, resultando em espaçamento de discretização Δx (Equação 3.9) de 0,5 μm , com passo de tempo Δt fixo e igual a 0,01 s, respeitando-se, em todas as temperaturas simuladas, a condição de estabilidade de Fourier (Equação 3.10), Fo menor que 0,5. O coeficiente de difusão do carbono na austenita foi calculado a cada passo de temperatura pela relação de Arrhenius (Equação 3), com D_0 igual a $2,3 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ e Q igual a 148 kJ/mol.

A condição de contorno de equilíbrio local na interface cementita e austenita (Equação 3.12) foi implementada atribuindo-se, a cada temperatura simulada, o valor da curva $C_{\gamma/\theta} \text{ eq}(T)$ interpolada à posição x igual a zero do domínio; na extremidade oposta, x igual a L , foi imposta condição de fluxo nulo (Equação 3.13). A avaliação da possibilidade de formação de ferrita anômala em cada posição e temperatura seguiu o critério termodinâmico $\Delta C(x,T)$ (Equação 3.14), comparando-se o teor de carbono calculado pelo modelo ao teor de carbono de equilíbrio da austenita em coexistência com a ferrita, $C_{\gamma/\alpha} \text{ eq}(T)$, igualmente interpolado das simulações no MatCalc®.

A espessura efetivamente formada de ferrita anômala foi estimada por meio do modelo cinético fenomenológico de crescimento controlado por mobilidade de interface (Equações 3.16 a 3.18), implementado com expoente fenomenológico m igual a 1, energia de ativação efetiva Q_{α} igual a 40 kJ/mol e temperatura de referência T_{ref} igual a 750 °C para a mobilidade de interface $k_{\alpha}(T)$. Em conformidade com a formulação estabelecida no tópico 3.6, a espessura cineticamente estimada foi restringida, em cada temperatura, pela espessura termodinamicamente permissiva definida pela Equação 3.15, de modo que o modelo cinético não pôde, em nenhuma condição simulada, prever formação de ferrita anômala além dos limites impostos pela termodinâmica do sistema.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do Estado de Entrega

5.1.1 Caracterização química

As composições químicas dos aços C-Mn e C-Mn-Nb investigados, apresentadas na Tabela 5.1, foram determinadas por Pessoa (2022) por meio de médias aritméticas de determinações realizadas em triplicata por espectrometria de emissão óptica, conforme os procedimentos descritos no tópico 4.3.1. A comparação entre os teores reportados por esse autor e a especificação nominal apresentada na Tabela 4.1 evidencia concordância satisfatória entre os valores, com dispersão reduzida entre as réplicas analíticas, o que confere confiabilidade à composição química adotada como base para a discussão dos resultados subsequentes.

Tabela 5.1- Composições químicas dos aços C-Mn e C-Mn-Nb estudados neste trabalho (% em peso).

Aço	C	Mn	Si	Cr	P	S	Nb
C-Mn	0,82	0,80	0,30	0,20	0,03	0,03	-
C-Mn-Nb	0,82	0,80	0,30	0,20	0,03	0,03	0,03

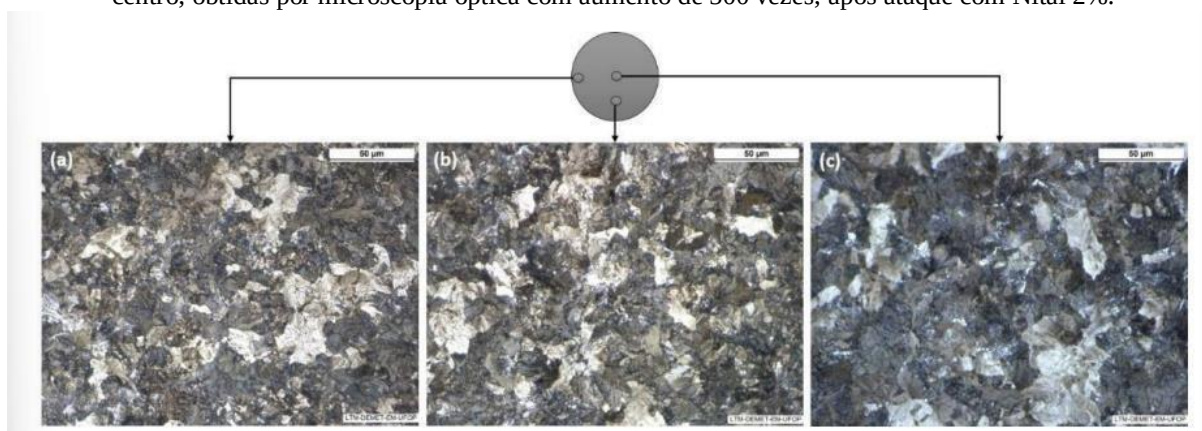
Fonte: Elaborada pela autora.

O teor de nióbio constitui, conforme estabelecido por Pessoa (2022), o único parâmetro composicional que distingue os dois aços investigados, sendo, portanto, a variável isolada responsável pelas diferenças microestruturais e mecânicas discutidas ao longo deste capítulo. Ainda que adicionado em fração mássica reduzida, tipicamente inferior a 0,1%, o nióbio exerce efeito metalúrgico expressivo sobre a evolução microestrutural de aços de alto teor de carbono, atuando por meio de dois mecanismos complementares: a formação de carbonitreto de nióbio, capazes de restringir o crescimento do grão austenítico durante os ciclos térmicos subsequentes, e o efeito de arraste de soluto exercido pelo nióbio em solução sólida sobre a migração de interfaces, ambos discutidos detalhadamente nos tópicos seguintes deste capítulo à luz dos resultados experimentais obtidos. O refinamento microestrutural promovido por esses mecanismos favorece, de forma geral, a obtenção de maiores limites de resistência à tração, maior tenacidade e maior ductilidade, esta última associada à redução da susceptibilidade do material ao trincamento e à propagação de fraturas durante processos de conformação mecânica, como a trefilação a frio empregada na fabricação dos fios investigados neste trabalho (Jarreta, 2017).

5.1.2 Caracterização microestrutural

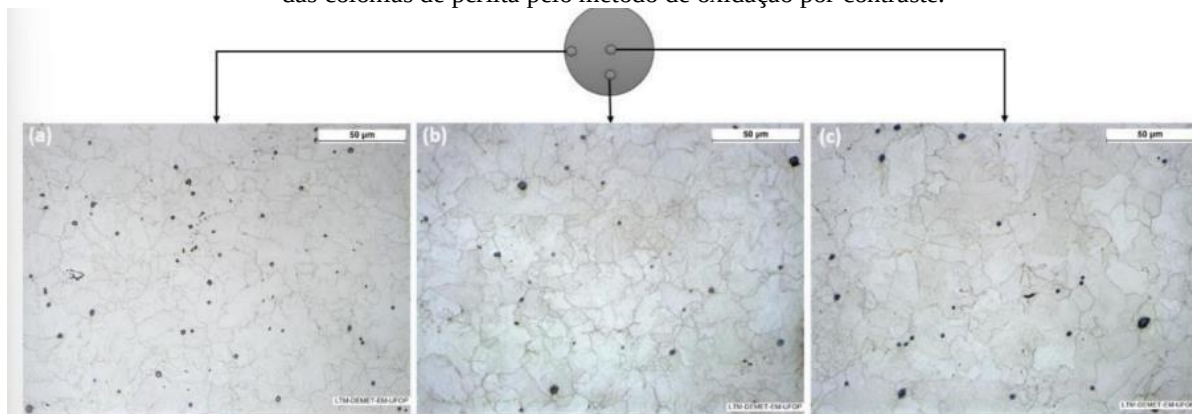
A análise das micrografias obtidas por microscopia óptica do aço C-Mn no estado de entrega, apresentadas na Figura 5.1, associada às imagens obtidas após a aplicação da técnica de oxidação por contraste para revelação das colônias de perlita, apresentadas na Figura 5.2, evidencia que, nas três regiões selecionadas para análise, centro, superfície e metade do raio, a constituição microestrutural predominante corresponde a uma matriz majoritariamente perlítica, formada pela alternância lamelar de ferrita e cementita.

Figura 5.1- Microestruturas do aço C-Mn no estado de entrega, nas regiões (a) superfície, (b) meio-raio e (c) centro, obtidas por microscopia óptica com aumento de 500 vezes, após ataque com Nital 2%.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 5.2 - Microestruturas do aço C-Mn nas regiões (a) superfície, (b) meio-raio e (c) centro, após revelação das colônias de perlita pelo método de oxidação por contraste.



Fonte: Elaborada pela autora.

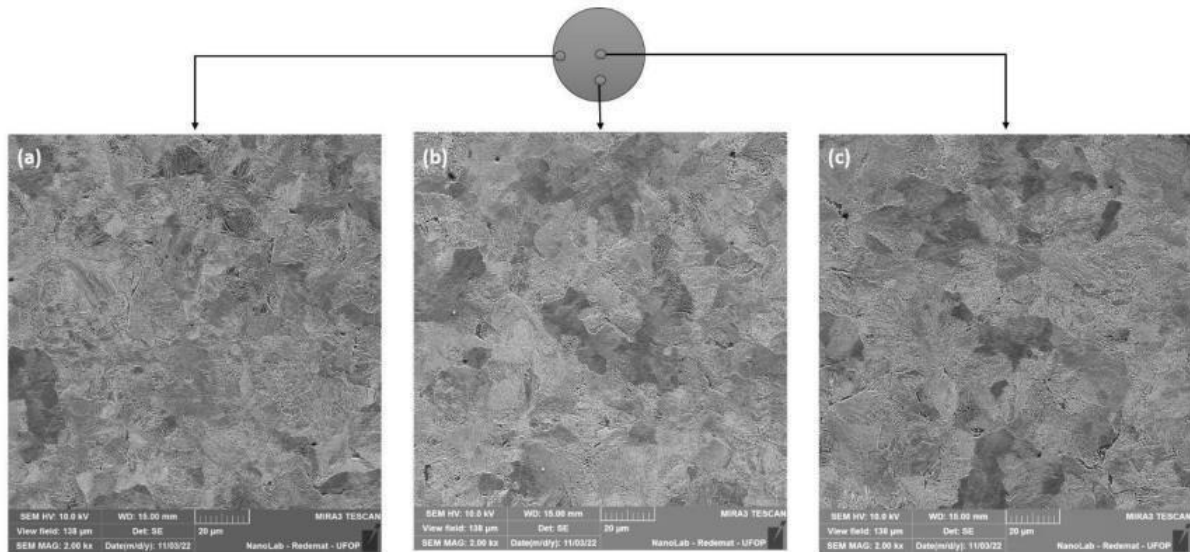
Como os aços C-Mn e C-Mn-Nb investigados neste trabalho apresentam composição discretamente hipereutetóide, com teor de carbono de 0,82% em massa, conforme determinado no tópico 5.1.1, e foram submetidos, no estado de entrega, a resfriamento relativamente lento ao longo do processamento industrial de laminação a quente, é esperado que a microestrutura resultante seja predominantemente perlítica, com participação minoritária de constituintes pró-

eutetóides nos contornos de grão austenítico prévio, exatamente o comportamento observado nas Figuras 5.1 e 5.2.

A configuração intersticial do carbono na rede cristalina do ferro fundamenta a discussão sobre o fenômeno de descarbonetação superficial observado nos aços investigados. Em razão do reduzido raio atômico do carbono em relação aos interstícios octaédricos e tetraédricos disponíveis nas estruturas cúbicas de corpo centrado e de faces centradas do ferro, esse elemento apresenta elevada mobilidade difusional mesmo em temperaturas moderadas, o que o torna particularmente suscetível à perda por difusão em direção a atmosferas com baixo potencial de carbono durante etapas de reaquecimento a elevadas temperaturas, fenômeno conhecido como descarbonetação. A cinética desse processo depende diretamente da temperatura e do tempo de exposição do material: a profundidade da camada descarbonetada aumenta com o tempo de exposição e é tanto maior quanto mais elevada é a temperatura, comportamento já demonstrado para um aço de composição próxima à investigada neste trabalho (Callister, 2006).

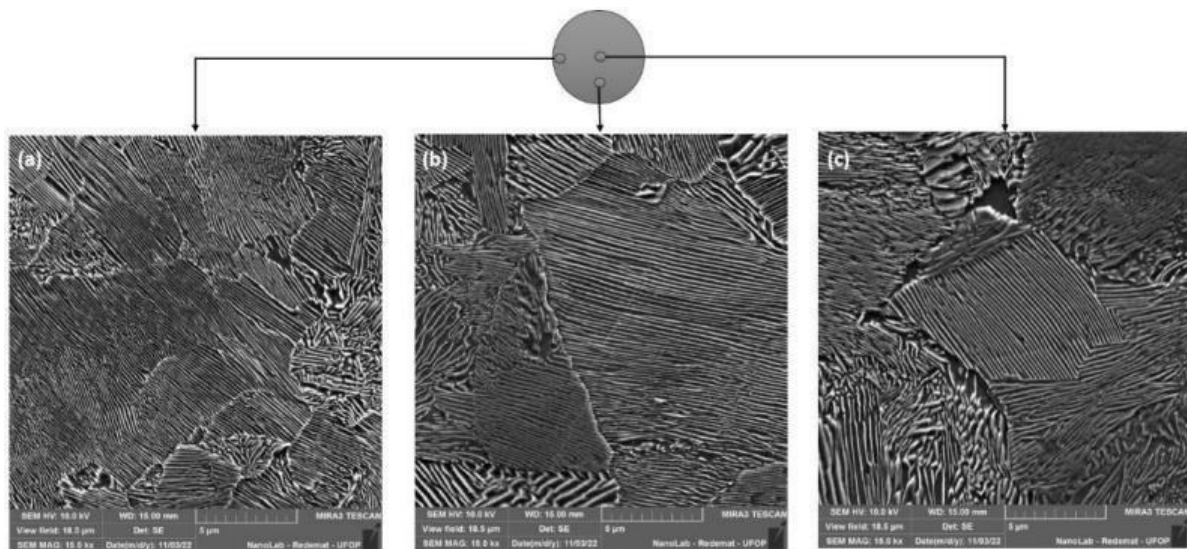
A caracterização complementar do aço C-Mn por microscopia eletrônica de varredura (MEV), apresentada nas Figuras 5.3 e 5.4, confirma de forma inequívoca o caráter majoritariamente perlítico da microestrutura em todas as regiões analisadas. A maior resolução espacial e a maior profundidade de campo dessa técnica, decorrentes da formação de imagem por elétrons secundários emitidos da superfície da amostra após interação com um feixe eletrônico de alta energia focalizado por lentes eletromagnéticas, permitem a clara individualização das lamelas alternadas de ferrita e cementita características da perlita, mesmo em espaçamentos interlamelares reduzidos, não resolvíveis com a mesma nitidez pela microscopia óptica convencional (Krauss, 2005).

Figura 5.3 - Microestruturas do aço C-Mn nas regiões (a) superfície, (b) meio-raio e (c) centro, obtidas por microscopia eletrônica de varredura com aumento de 2000 vezes, após ataque com Nital 2%.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 5.4 - Detalhe das microestruturas do aço C-Mn nas regiões (a) superfície, (b) meio-raio e (c) centro, destacando o espaçamento interlamelar perlítico, obtido por microscopia eletrônica de varredura com aumento de 15000 vezes, após ataque com Nital 2%.

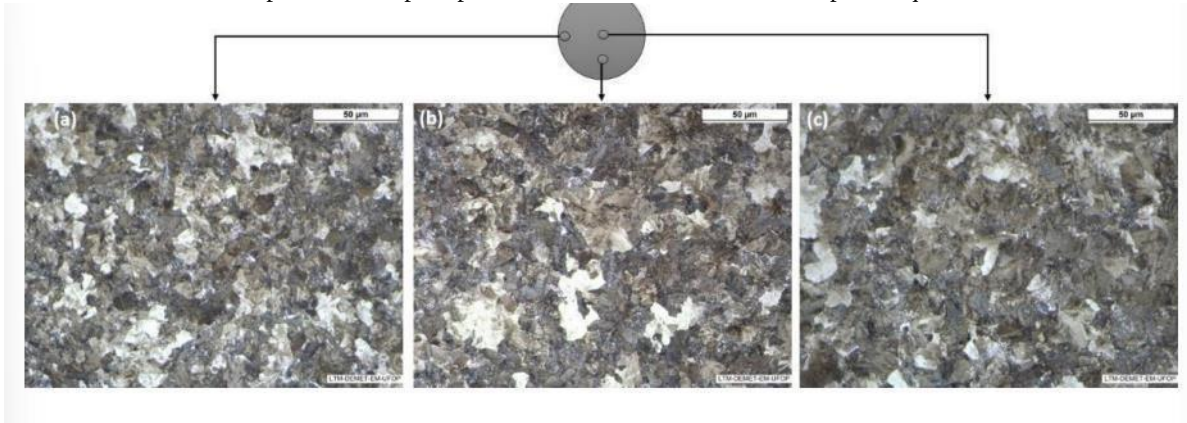


Fonte: Elaborada pela autora.

O mesmo procedimento de caracterização foi aplicado ao aço C-Mn-Nb. As microestruturas obtidas por microscopia óptica no estado de entrega e após revelação das colônias de perlita por oxidação por contraste estão apresentadas nas Figuras 5.5 e 5.6, respectivamente, ao passo que as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, incluindo o detalhe do espaçamento interlamelar perlítico, estão apresentadas nas Figuras 5.7 e 5.8. De forma análoga ao observado para o aço C-Mn, a análise conjunta dessas imagens confirma o caráter majoritariamente perlítico da microestrutura do aço C-Mn-Nb nas três regiões analisadas, evidenciando que a adição de nióbio, nas condições de processamento

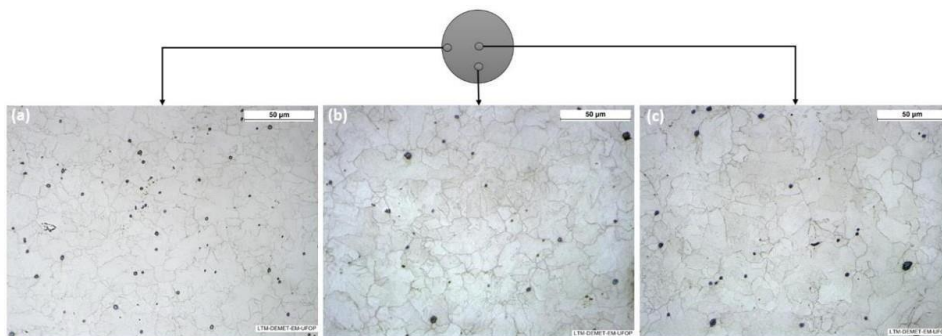
industrial empregadas, não alterou qualitativamente a natureza da microestrutura resultante, ainda que, como discutido adiante, exerça influência quantitativa sobre parâmetros microestruturais específicos, como o tamanho de colônia e a homogeneidade do espaçamento interlamelar ao longo da seção transversal (Krauss, 2005).

Figura 5.5- Microestruturas do aço C-Mn-Nb no estado de entrega, nas regiões (a) superfície, (b) meio-raio e (c) centro, obtidas por microscopia óptica com aumento de 500 vezes, após ataque com Nital 2%.



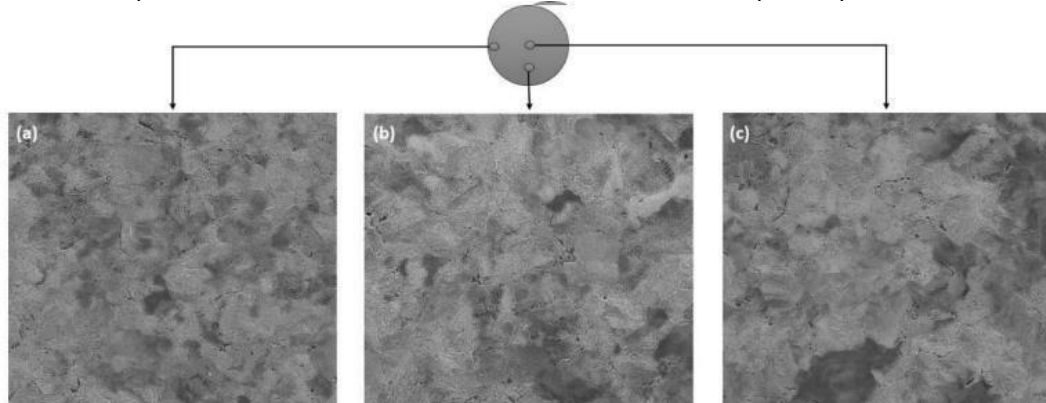
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 5.6 - Microestruturas do aço C-Mn-Nb nas regiões (a) superfície, (b) meio-raio e (c) centro, após revelação das colônias de perlita pelo método de oxidação por contraste.



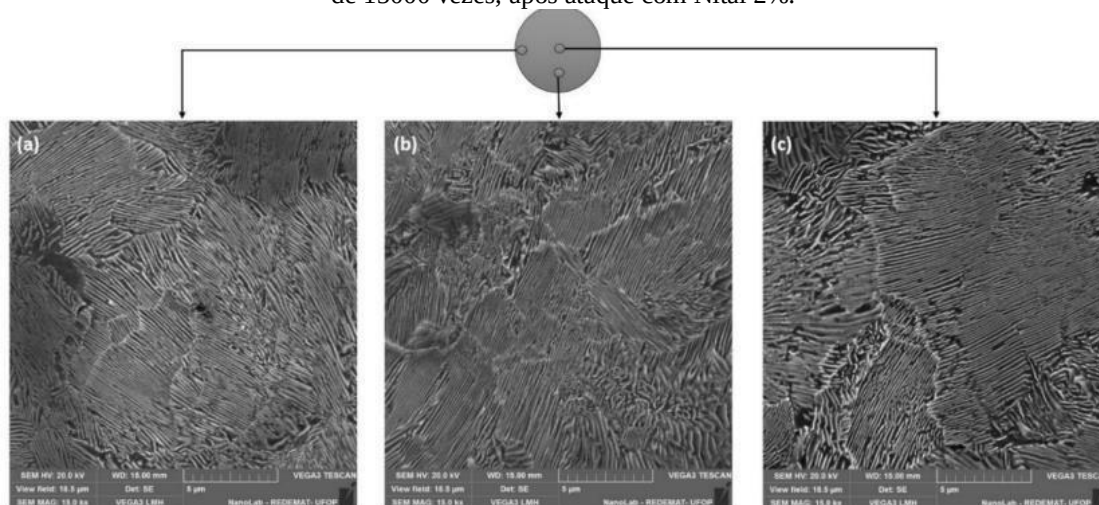
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 5.7 - Microestruturas do aço C-Mn-Nb nas regiões (a) superfície, (b) meio-raio e (c) centro, obtidas por microscopia eletrônica de varredura com aumento de 2000 vezes, após ataque com Nital 2%.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 5.8 - Detalhe das microestruturas do aço C-Mn-Nb nas regiões (a) superfície, (b) meio-raio e (c) centro, destacando o espaçamento interlamelar perlítico, obtido por microscopia eletrônica de varredura com aumento de 15000 vezes, após ataque com Nital 2%.



Fonte: Elaborada pela autora.

Em ambos os aços, contudo, observou-se, adicionalmente à matriz perlítica majoritária, a presença de um segundo constituinte localizado preferencialmente nos contornos de grão austenítico prévio. Segundo a caracterização clássica desse tipo de constituinte, quando uma fração de fase pró-eutetóide é observada decorando os contornos de grão austenítico prévio de um aço majoritariamente perlítico, tal ocorrência é tradicionalmente interpretada como indicativo de que o material apresenta teor de carbono levemente inferior ao eutetóide naquela região, caracterizando um comportamento localmente hipoeutetóide; nesse cenário clássico, a fase pró-eutetóide nucleia preferencialmente nos contornos de grão austenítico, regiões de maior energia livre disponível, antes mesmo do início da transformação eutetóide propriamente dita, sendo favorecida por taxas de resfriamento reduzidas, que fornecem tempo suficiente para a partição difusional do carbono entre as fases em transformação (Chairuangsrì; Edmonds, 2000).

A identificação inequívoca da natureza desse constituinte foi obtida por meio da análise do contraste topográfico revelado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura das Figuras 5.3, 5.4, 5.7 e 5.8, após o ataque químico com Nital 2%. O constituinte em questão apresentou-se sistematicamente em baixo relevo topográfico em relação à matriz perlítica circundante, com morfologia característica em ilhas. Esse comportamento de contraste é diagnóstico e permite distinguir com segurança entre as duas hipóteses possíveis para a natureza desse constituinte: enquanto a cementita pró-eutetóide, em razão de sua menor reatividade química ao reativo Nital, tende a se apresentar em alto relevo topográfico nas imagens de elétrons secundários, a ferrita, por sua maior taxa de dissolução química frente ao mesmo

reativo, resulta sistematicamente em relevo topográfico inferior ao da matriz adjacente (Spanos; Kral, 2009). O comportamento de baixo relevo observado em ambos os aços investigados é, portanto, incompatível com a hipótese de formação de uma rede de cementita pró-eutetóide nos contornos de grão, hipótese inicialmente considerada como mais provável em razão da composição discretamente hipereutetóide dos aços estudados, e compatível, ao contrário, com a presença de um constituinte ferrítico nessa posição.

A conciliação entre essa evidência experimental de baixo relevo topográfico e o caráter hipereutetóide da composição global dos aços investigados é obtida por meio do mecanismo de empobrecimento local de carbono estabelecido na Revisão Bibliográfica deste trabalho. Embora a composição discretamente hipereutetóide dos aços C-Mn e C-Mn-Nb limite a extensão da precipitação de cementita pró-eutetóide nos contornos de grão austenítico, o crescimento desse precipitado, ainda que restrito, é suficiente para consumir carbono da austenita imediatamente adjacente à interface cementita e austenita em avanço. Esse consumo estabelece um gradiente de concentração que empobrece localmente essa região, em escala de poucos micrômetros a partir da interface, até que o teor de carbono nela contido atinja valor inferior ao limite de solubilidade correspondente ao equilíbrio termodinâmico entre austenita e ferrita naquela temperatura, ainda que a composição média do restante do grão austenítico permaneça inalterada e hipereutetóide (Chairuangsi; Edmonds, 2000).

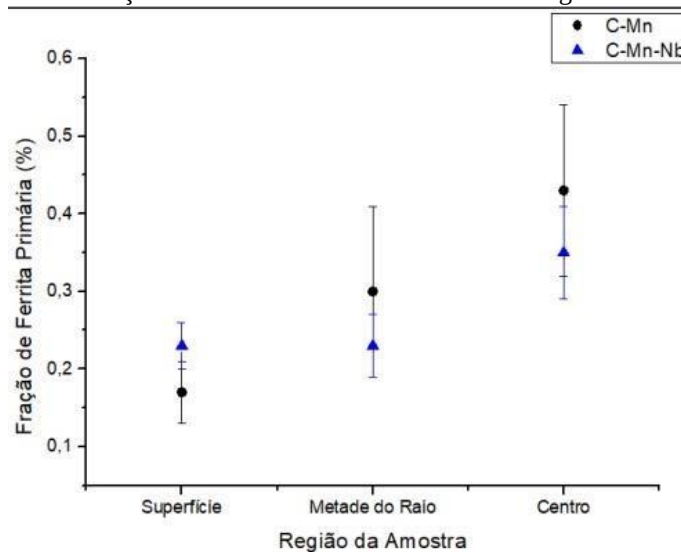
Em decorrência desse mecanismo estritamente local, o constituinte identificado nos contornos de grão austenítico prévio dos aços C-Mn e C-Mn-Nb no estado de entrega não corresponde à ferrita pró-eutetóide clássica, cuja formação pressuporia desvio composicional do material como um todo para a condição hipoeutetóide. Trata-se, em vez disso, de ferrita anômala, nucleada especificamente na região empobrecida em carbono pelo crescimento prévio da cementita, e não em decorrência da composição global do aço. Essa reinterpretação, sustentada tanto pelo contraste topográfico observado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura quanto pelo mecanismo termodinâmico e cinético estabelecido na Revisão Bibliográfica, constitui um dos resultados centrais desta investigação.

Do ponto de vista físico e mecânico, a ferrita anômala constitui uma fase macia e dúctil, porém relativamente menos resistente mecanicamente em comparação à matriz perlítica que a circunda, sendo, portanto, mais facilmente deformada sob tensão, característica que a torna um sítio preferencial de concentração de deformação plástica localizada durante processos de conformação mecânica a frio, como a trefilação empregada na fabricação dos fios investigados neste trabalho; sua morfologia é, adicionalmente, influenciada por fatores como a taxa de

resfriamento, a composição química local e a presença de elementos de liga em solução sólida na austenita (Yin; Hillert; Borgenstam, 2017). No estado de entrega, a presença desse constituinte está associada tanto ao fenômeno de decarbonetação superficial discutido anteriormente, de caráter macroscópico e predominante nas regiões próximas à superfície do fio-máquina, quanto ao mecanismo de empobrecimento local de carbono nos contornos de grão austenítico prévio, de caráter estritamente microscópico e presente ao longo de toda a seção transversal, sendo este último mecanismo predominante nas regiões internas do material, menos afetadas pela decarbonetação superficial.

Tendo em vista que a região superficial do fio-máquina está mais exposta à decarbonetação, ao passo que a região central é submetida a menores taxas de resfriamento durante o processamento industrial, condição que favorece adicionalmente o mecanismo de empobrecimento local de carbono por fornecer maior tempo disponível para a difusão, avaliou-se a variação da fração de ferrita anômala ao longo do diâmetro dos aços estudados, apresentada na Figura 5.9. A fração desse constituinte mostrou-se mais expressiva na região central de ambos os aços, comportamento consistente com a superposição dos dois mecanismos discutidos anteriormente nessa posição, além da menor taxa de resfriamento característica dela, que favorece de forma mais ampla o desenvolvimento das transformações difusionais associadas à formação de ferrita anômala. A adição de nióbio não evidenciou efeito significativo sobre a fração de ferrita anômala em nenhuma das três regiões avaliadas, indicando que, nas condições de processamento industrial investigadas, o Nb não interferiu de maneira expressiva no mecanismo de empobrecimento local de carbono responsável pela formação desse constituinte, ainda que, como discutido adiante, exerça influência sobre outros parâmetros microestruturais correlatos.

Figura 5.9 - Comparação entre as frações de ferrita anômala nas regiões de superfície, meio-raio e centro dos aços C-Mn e C-Mn-Nb no estado de entrega.



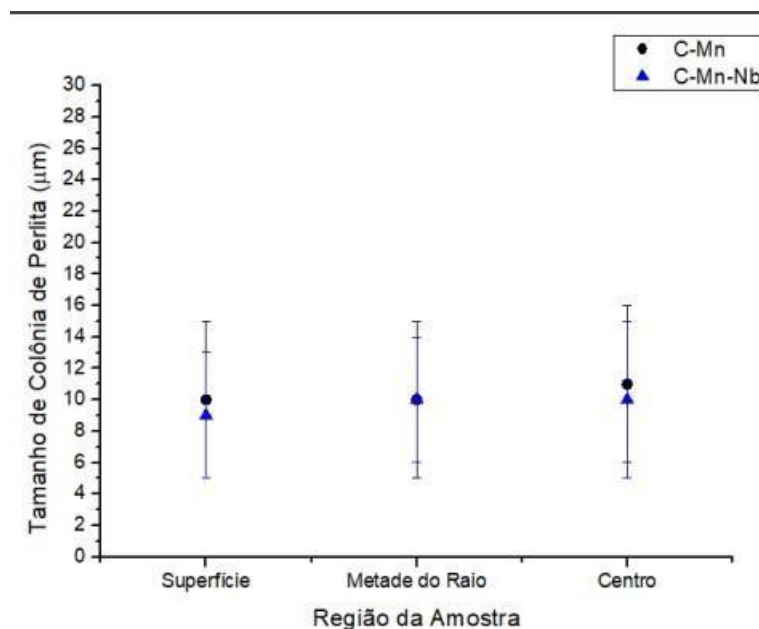
Fonte: Elaborada pela autora.

Para fins de referência conceitual à discussão desenvolvida nos tópicos seguintes deste capítulo, relativa à influência da taxa de resfriamento sobre as transformações de fase, cabe retomar o conceito de diagrama de transformação em resfriamento contínuo, também designado diagrama TRC, ferramenta gráfica amplamente empregada na metalurgia física de aços que relaciona a taxa de resfriamento imposta a partir do campo austenítico às temperaturas de início e término de cada transformação de fase possível, bem como à natureza e à fração dos constituintes formados em cada condição, permitindo antever, de forma qualitativa, como taxas de resfriamento distintas conduzem a microestruturas finais diferentes a partir de uma mesma austenita de partida.

O tamanho médio das colônias de perlita, apresentado na Figura 5.10, não evidenciou variação significativa entre os dois aços no estado de entrega, tampouco entre as três regiões analisadas. Esse resultado indica que, nas condições de processamento industrial empregadas na fabricação do fio-máquina, caracterizadas por taxas de resfriamento relativamente lentas e por temperaturas de laminação a quente não plenamente controladas para maximizar o efeito refinador do nióbio, a adição desse elemento não exerceu influência expressiva sobre a cinética de nucleação e crescimento das colônias perlíticas. Esse comportamento é consistente com o fato de que o efeito microestrutural do Nb, discutido na Revisão Bibliográfica deste trabalho, tende a se manifestar de forma mais pronunciada em condições processuais nas quais uma fração mais expressiva desse elemento permanece efetivamente em solução sólida na austenita no momento da transformação eutetóide, exercendo arraste de soluto sobre a migração da interface em avanço, o que não necessariamente se verifica de forma plena sob as condições de

resfriamento relativamente lento características do processamento industrial do estado de entrega (Jarreta, 2017; Bhadeshia; Honeycombe, 2017).

Figura 5.10 - Comparação entre os tamanhos médios das colônias de perlita nas regiões de superfície, meio-raio e centro dos aços C-Mn e C-Mn-Nb no estado de entrega.

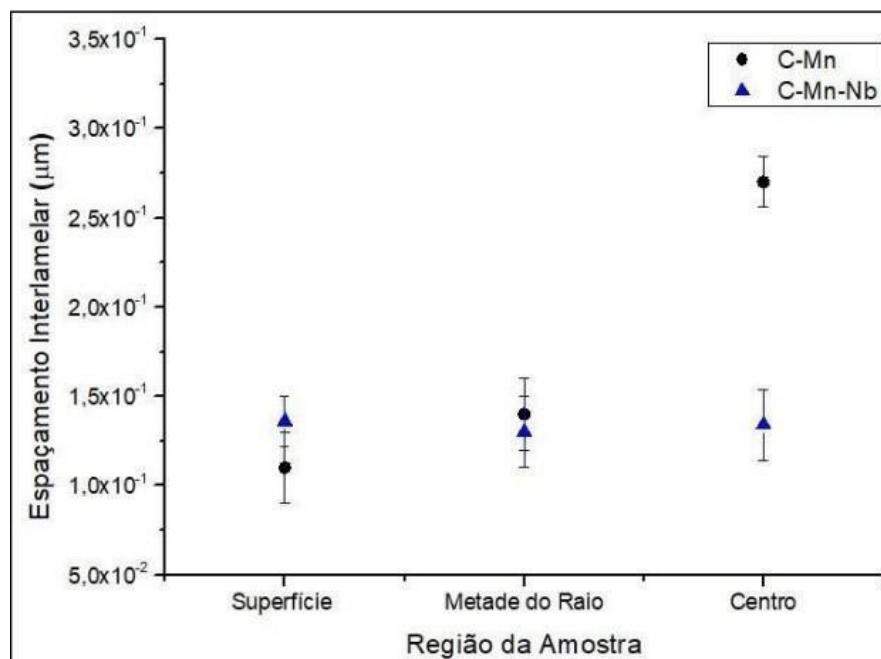


Fonte: Elaborada pela autora.

O espaçamento interlamelar perlítico, por sua vez, apresentado na Figura 5.11, evidenciou comportamento distinto entre os dois aços ao longo da seção transversal, constituindo um dos resultados mais relevantes da caracterização do estado de entrega. No aço C-Mn, observou-se aumento progressivo do espaçamento interlamelar no sentido da superfície para o centro, reflexo direto da redução da taxa de resfriamento ao longo do diâmetro do fio-máquina durante o processamento industrial, uma vez que menores taxas de resfriamento implicam menor grau de super-resfriamento abaixo da temperatura eutetóide e, conseqüentemente, menor força motriz disponível para a nucleação perlítica, resultando em colônias com espaçamento interlamelar mais grosseiro. No aço C-Mn-Nb, em contrapartida, o espaçamento interlamelar manteve-se relativamente homogêneo entre as três regiões analisadas, comportamento atribuído ao efeito de arraste de soluto exercido pelo nióbio em solução sólida sobre a migração da interface austenita e perlita, discutido na Revisão Bibliográfica deste trabalho, que tende a atenuar a sensibilidade da transformação eutetóide às variações locais da taxa de resfriamento ao longo da seção transversal, uniformizando o espaçamento interlamelar independentemente da posição radial considerada. Esse resultado é particularmente relevante para a aplicação estrutural investigada, uma vez que maior homogeneidade do espaçamento interlamelar ao longo da seção transversal está diretamente

associada, por meio da relação de Embury e Fisher discutida na Revisão Bibliográfica, a maior uniformidade do limite de resistência mecânica ao longo de toda a seção do fio-máquina, atributo tecnologicamente desejável para a aplicação em concreto protendido.

Figura 5.11 - Comparação entre os espaçamentos interlamelares perlíticos nas regiões de superfície, meio-raio e centro dos aços C-Mn e C-Mn-Nb no estado de entrega.



Fonte: Elaborada pela autora.

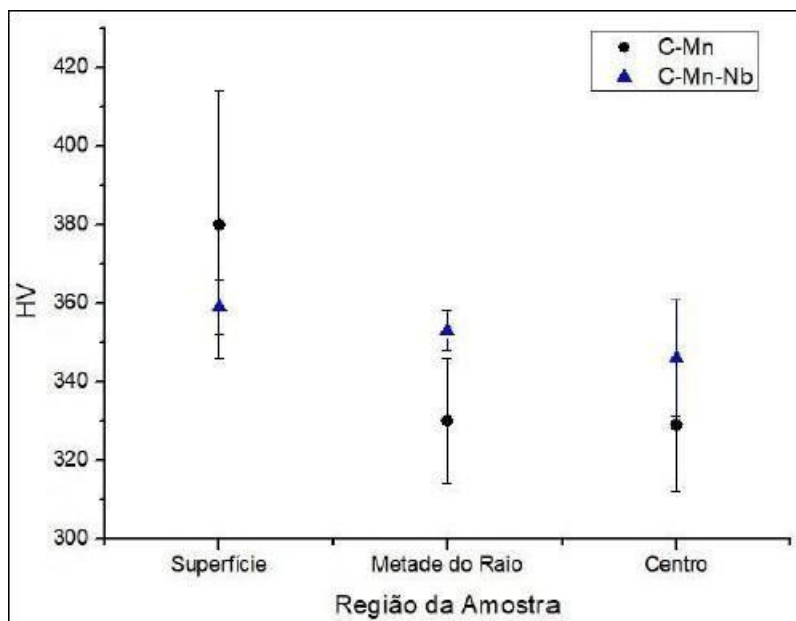
5.1.3 Microdureza

O espaçamento interlamelar, definido como a distância característica entre lamelas consecutivas de ferrita e cementita na microestrutura perlítica, é parâmetro estabelecido na Revisão Bibliográfica deste trabalho, por meio da relação de Embury e Fisher, como o principal determinante do limite de resistência mecânica de aços perlíticos trefilados, em razão do papel das interfaces ferrita e cementita como barreiras à movimentação de discordâncias na matriz ferrítica (Krauss, 2005).

A microdureza Vickers determinada para os aços C-Mn e C-Mn-Nb no estado de entrega, apresentada na Figura 5.12, revelou comportamento diretamente correlacionado ao espaçamento interlamelar discutido no tópico anterior. No aço C-Mn, observaram-se valores médios de aproximadamente 380 HV na superfície, 330 HV na metade do raio e 330 HV no centro, evidenciando redução significativa da microdureza no sentido da superfície para o interior do material, tendência consistente com o aumento progressivo do espaçamento

interlamelar observado na mesma direção. No aço C-Mn-Nb, por sua vez, os valores médios foram de aproximadamente 360 HV na superfície, 350 HV na metade do raio e 347 HV no centro, configurando variação consideravelmente mais estreita entre as três regiões analisadas, em consonância direta com a maior homogeneidade de espaçamento interlamelar já verificada para esse aço ao longo de toda a seção transversal.

Figura 5.12 - Comparação entre as microdurezas Vickers nas regiões de superfície, meio-raio e centro dos aços C-Mn e C-Mn-Nb no estado de entrega.



Fonte: Elaborada pela autora.

A relação inversa entre espaçamento interlamelar e microdureza observada nos dois aços decorre diretamente do papel mecânico exercido pelas interfaces entre ferrita e cementita: à medida que o espaçamento interlamelar se reduz, aumenta proporcionalmente a densidade de interfaces ferrita e cementita por unidade de volume, de modo que a distância disponível para o livre deslizamento de discordâncias no interior das lamelas de ferrita torna-se progressivamente menor. Essa restrição geométrica ao deslizamento cristalográfico eleva a tensão necessária para promover deformação plástica localizada, manifestando-se macroscopicamente como aumento da microdureza. Sob essa ótica, a maior homogeneidade de microdureza verificada no aço C-Mn-Nb ao longo da seção transversal constitui reflexo mecânico direto da maior homogeneidade de espaçamento interlamelar promovida pelo efeito de arraste de soluto exercido pelo nióbio, discutido no tópico anterior, sendo esse resultado tecnologicamente relevante para a aplicação em concreto pretendido, na qual a uniformidade das propriedades mecânicas ao longo de toda a seção do fio-máquina constitui requisito de desempenho estrutural.

É importante ressaltar que os valores de tamanho de colônia de perlita e de fração de ferrita anômala determinados neste trabalho, discutidos no tópico anterior, não apresentaram diferenças estatisticamente expressivas capazes de explicar, isoladamente, a variação de microdureza observada entre os aços e entre as regiões analisadas. As diferenças de microdureza verificadas neste trabalho são atribuídas, portanto, principalmente às variações de espaçamento interlamelar.

Isso não implica, contudo, que o tamanho de colônia e a fração de ferrita anômala sejam mecanicamente irrelevantes para a microdureza dos aços investigados, mas sim que, nas condições específicas deste trabalho, sua variação entre aços e regiões não foi suficientemente expressiva para se manifestar de forma estatisticamente detectável nos resultados obtidos. Do ponto de vista mecanístico, a presença de ferrita anômala em frações significativas tende a reduzir a microdureza local do material, uma vez que se trata de uma fase comparativamente mais macia do que a matriz perlítica que a circunda, de modo que frações mais expressivas desse constituinte reduzem a proporção volumétrica de fases mecanicamente mais resistentes na microestrutura, resultando em microdurezas médias mais baixas. De forma análoga, colônias de perlita mais refinadas resultam em maior densidade de contornos de colônia por unidade de volume, os quais atuam como barreiras adicionais à movimentação de discordâncias, de modo que o refinamento do tamanho de colônia também contribui, em princípio, para maiores valores de microdureza.

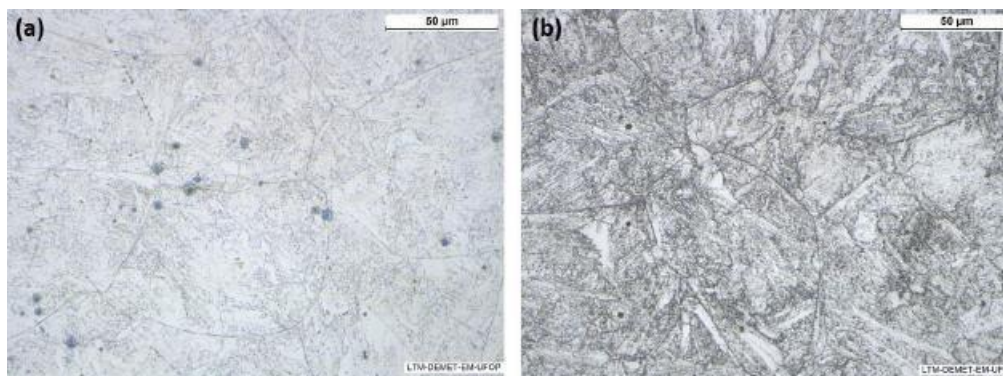
5.2 Efeito da Taxa de Resfriamento

5.2.1 Tamanho do grão austenítico

A temperatura de 1150 °C foi adotada para a determinação do tamanho de grão austenítico prévio pelo fato de, nessa condição, os carbonetos de nióbio encontrarem-se completamente dissolvidos na matriz metálica, de modo que o nióbio permanece integralmente em solução sólida substitucional na austenita. Essa condição foi deliberadamente selecionada para permitir a avaliação isolada do efeito do nióbio em solução sólida sobre a cinética de crescimento do grão austenítico, isenta da contribuição adicional de ancoramento mecânico por partículas de segunda fase não dissolvidas, sendo, ao mesmo tempo, suficientemente elevada para assegurar a completa austenitização de ambos os aços, sem que houvesse fusão do material (Pessoa, 2022).

As micrografias apresentadas na Figura 5.13 evidenciam a estrutura granular austenítica prévia revelada pelo método de oxidação subcrítica em ambos os aços, na qual os contornos de grão austenítico aparecem delineados por uma fina película de óxido, formada preferencialmente ao longo dessas interfaces em razão de sua maior reatividade em comparação ao interior dos grãos. Em ambas as micrografias, (a) referente ao aço C-Mn e (b) referente ao aço C-Mn-Nb, observa-se uma estrutura poligonal característica de grãos austeníticos individualizados, delimitados de forma contínua pela película de óxido formada nos contornos, condição que viabiliza a aplicação do método dos interceptos para a quantificação do tamanho de grão em cada aço.

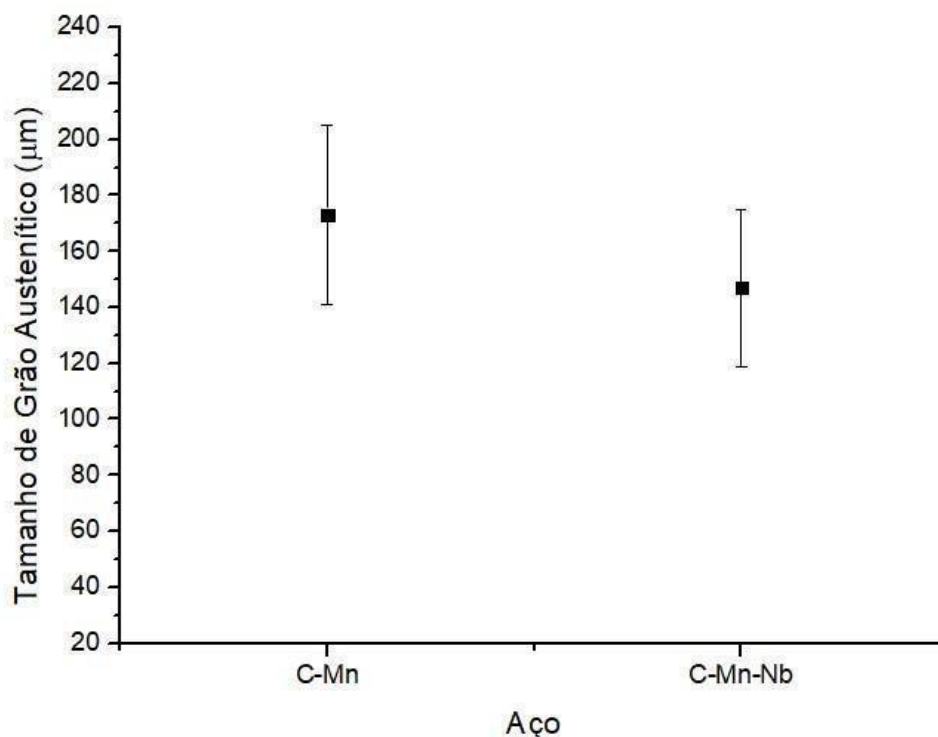
Figura 5.13 - Micrografias dos grãos austeníticos prévios dos aços (a) C-Mn e (b) C-Mn-Nb austenitizados a 1150 °C, obtidas por microscopia óptica com aumento de 500 vezes, após revelação pelo método de oxidação subcrítica.



Fonte: Elaborada pela autora.

A comparação quantitativa entre os tamanhos de grão austenítico prévio dos dois aços, apresentada na Figura 5.14, indicou tendência de refinamento no aço C-Mn-Nb em relação ao aço C-Mn, ainda que a magnitude dessa diferença não tenha se mostrado estatisticamente expressiva nas condições avaliadas neste trabalho. Essa tendência de refinamento é atribuída ao efeito de arraste de soluto exercido pelo nióbio dissolvido na austenita, mecanismo consistente e corroborado pela caracterização microestrutural após os ensaios dilatométricos, discutida nos tópicos seguintes deste capítulo, na qual o refinamento do grão austenítico prévio do aço C-Mn-Nb se manifesta de forma mais sistemática.

Figura 5.14 - Comparação entre os tamanhos de grão austenítico prévio dos aços C-Mn e C-Mn-Nb austenitizados a 1150 °C.



Fonte: Elaborada pela autora.

O efeito de arraste de soluto manifesta-se quando um elemento de liga em solução sólida na matriz metálica gera distorções localizadas na rede cristalina hospedeira, em razão da incompatibilidade entre seu raio atômico e o dos sítios da rede que ocupa. Como o nióbio apresenta raio atômico consideravelmente maior do que o do ferro, sua incorporação em solução sólida substitucional na austenita promove campos de deformação elástica ao redor de cada átomo de soluto, os quais interagem preferencialmente com os contornos de grão em migração, região de maior desordem cristalina e, portanto, de menor energia associada à acomodação dessas distorções. Como o crescimento do grão austenítico é fundamentalmente controlado pela migração desses contornos, mecanismo que depende da difusão atômica ao longo da interface, a segregação do nióbio para essa região impõe uma força de arraste que se opõe à migração, reduzindo a mobilidade efetiva do contorno e, conseqüentemente, a cinética de crescimento do grão (Pessoa, 2022).

O nióbio é reconhecidamente um dos elementos de liga substitucionais que exercem efeito de arraste de soluto mais pronunciado em aços, justamente em razão da elevada incompatibilidade entre seu raio atômico e o do ferro, que resulta em segregação

energeticamente favorável para os contornos de grão austenítico e em campos de deformação elástica particularmente eficazes na restrição da mobilidade dessas interfaces (Pessoa, 2022).

De forma geral, o crescimento de grãos em materiais policristalinos ocorre por meio da migração de contornos de grão, interfaces que separam cristais de orientação distinta, processo termicamente ativado cuja cinética é fortemente dependente da temperatura, uma vez que a mobilidade atômica ao longo dessas interfaces aumenta exponencialmente com a temperatura absoluta (Bhadeshia; Honeycombe, 2017).

Nesse contexto, o mecanismo efetivamente responsável pela restrição à migração do contorno de grão austenítico na condição de 1150 °C avaliada neste tópico é o arraste de soluto exercido pelo nióbio em solução sólida substitucional, e não o ancoramento por partículas de segunda fase, uma vez que os precipitados de Nb(C, N) encontram-se completamente solubilizados nessa temperatura, conforme estabelecido no início deste tópico. Os dois mecanismos, embora convirjam para o mesmo efeito macroscópico de inibição do crescimento de grão, decorrem de fundamentos físicos distintos: o ancoramento por precipitados, descrito classicamente pela força de pinagem de Zener, resulta da redução da energia interfacial total do sistema quando o contorno em migração intercepta uma partícula incoerente, de modo que o deslocamento da interface para além da partícula exigiria a recriação da área interfacial partícula e matriz previamente eliminada, configurando uma barreira de natureza predominantemente geométrica e energética, proporcional à fração volumétrica e inversamente proporcional ao raio médio das partículas ancoradas.

O arraste de soluto, por sua vez, tem origem na segregação de Gibbs dos átomos de nióbio para a região de contorno, favorecida energeticamente pela menor energia de solução do soluto nessa região de maior desordem cristalina em relação ao interior do grão. À medida que o contorno migra, esses átomos segregados tendem a acompanhar a interface em deslocamento, processo que exige sua redifusão através do campo de tensões associado ao contorno; como essa redifusão é cineticamente limitada pela mobilidade atômica do nióbio na matriz austenítica, estabelece-se uma força de arraste dissipativa que se opõe ao movimento da interface, de magnitude proporcional à concentração de soluto segregado e inversamente proporcional à sua mobilidade difusional. A inibição do crescimento de grão observada na condição de 1150 °C é, portanto, atribuída especificamente a esse segundo mecanismo, isolado experimentalmente nesta etapa do trabalho em razão da dissolução completa dos precipitados de Nb(C, N) (Pessoa, 2022).

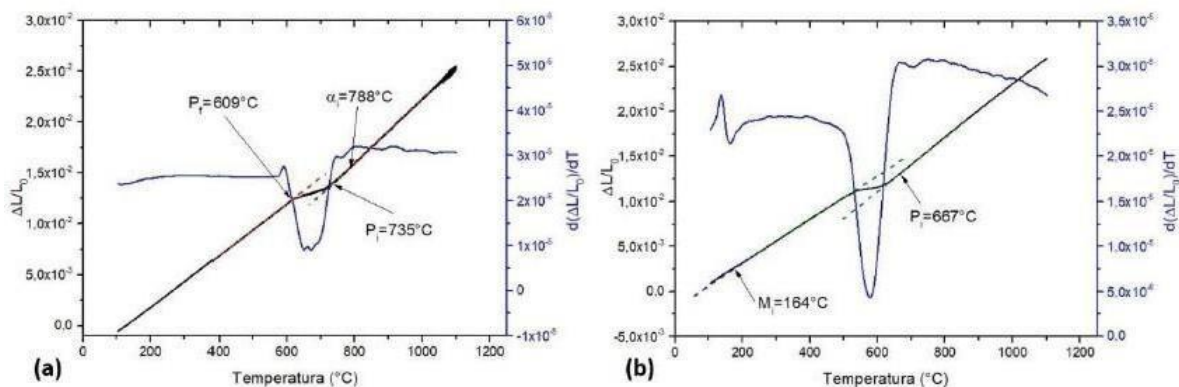
5.2.2 Transformações de fase (curvas de dilatométrica)

O dilatômetro constitui dispositivo de medição de alta precisão, capaz de registrar variações dimensionais de amostras metálicas ao longo de ciclos térmicos controlados, permitindo o acompanhamento indireto de transformações de fase por meio da análise dessas variações. No aquecimento até 1150 °C, ambos os aços investigados atingiram completa austenitização, condição adotada como estado inicial de referência para a análise das transformações subsequentes. À medida que a temperatura foi reduzida durante o resfriamento contínuo, observou-se, para a taxa de 1 °C/s, sequência de transformação caracterizada pela formação inicial de pequena fração de ferrita anômala, seguida da transformação predominante em perlita, conforme evidenciado na Figura 5.15 (a).

A interpretação dilatométrica dessas transformações fundamenta-se na diferença de fator de empacotamento atômico entre as fases envolvidas. A austenita, fase estável em alta temperatura, apresenta estrutura cristalina cúbica de faces centradas, arranjo que corresponde ao maior fator de empacotamento atômico entre as estruturas cristalinas comuns em aços. Durante a transformação para fases de menor empacotamento atômico, como a perlita, a ferrita anômala e a martensita, a reorganização estrutural resultante impõe expansão volumétrica ao corpo de prova, manifestada na curva dilatométrica como desvio da linearidade em relação ao comportamento de contração térmica simples esperado para a austenita em resfriamento contínuo na ausência de transformação de fase.

De forma geral, a variação dimensional de uma amostra metálica em resfriamento contínuo, na ausência de transformação de fase, é proporcional à variação de temperatura, resultando em relação aproximadamente linear entre comprimento relativo e temperatura. A ocorrência de uma transformação de fase manifesta-se como desvio dessa linearidade, cuja análise permite determinar as temperaturas de início e término da transformação, bem como inferir aspectos da cinética do processo (Cota; Faria, 2026). No caso da transformação austenita e perlita, o rearranjo atômico associado à formação da estrutura lamelar de menor empacotamento provoca dilatação observável na curva dilatométrica, cujo início e término são demarcados, na Figura 5.15, pelos pontos identificados como P_i e P_f , respectivamente.

Figura 5.15 - Curvas dilatométricas de resfriamento obtidas para o aço C-Mn submetido às taxas de resfriamento de (a) 1 °C/s e (b) 7,5 °C/s.



Fonte: Elaborada pela autora.

A transformação da austenita em martensita, por sua vez, ocorre em taxas de resfriamento mais elevadas e é caracteristicamente associada a temperaturas de transformação mais baixas, em razão de sua natureza adifusional: como não há tempo disponível para a movimentação difusional de átomos necessária à formação de fases pró-eutetóides ou eutetóides, a transformação ocorre por cisalhamento cristalográfico da rede austenítica, sem redistribuição composicional entre as fases envolvidas. Em decorrência desses fatores, a formação de martensita, em ambos os aços investigados, ocorreu exclusivamente na taxa de resfriamento de 7,5 °C/s, conforme observado na Figura 5.15 (b). Como consequência direta do caráter adifusional dessa transformação, não se observou, nas curvas correspondentes a essa condição, a formação de ferrita anômala, uma vez que esse constituinte, por resultar de mecanismo de empobrecimento local de carbono controlado por difusão, exige taxas de resfriamento suficientemente reduzidas para se desenvolver, condição não satisfeita na taxa de 7,5 °C/s.

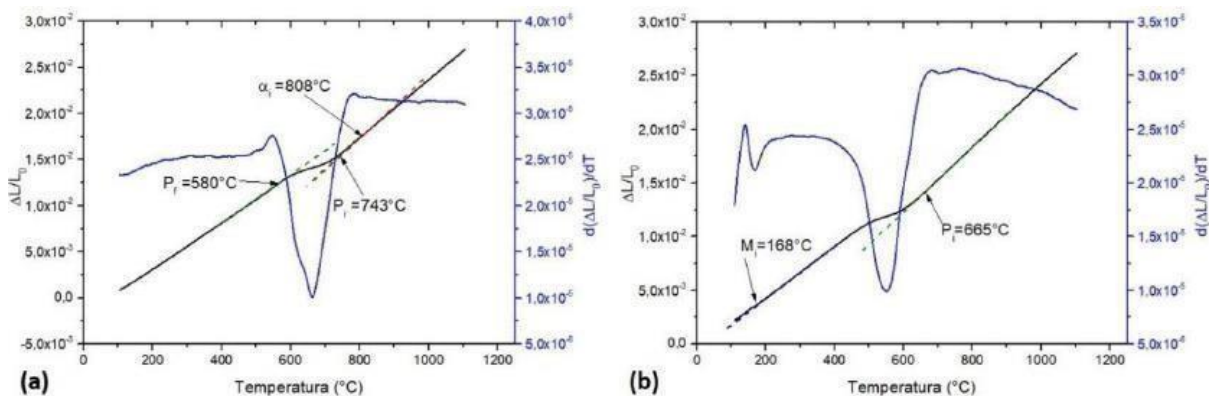
A mesma análise dilatométrica foi conduzida para o aço C-Mn-Nb, apresentada na Figura 5.16, revelando a mesma sequência qualitativa de transformações identificada para o aço C-Mn: formação inicial de ferrita anômala seguida de transformação perlítica na taxa de 1 °C/s, e transformação martensítica, sem formação prévia de ferrita anômala, na taxa de 7,5 °C/s.

Os dois aços diferiram exclusivamente quanto às temperaturas críticas de início e término da transformação perlítica na taxa de 1 °C/s, tendo o aço C-Mn-Nb apresentado início dessa transformação em temperatura superior à do aço C-Mn. Essa diferença é interpretada como resultado líquido da superposição de dois efeitos do nióbio em solução sólida na austenita, de sentidos opostos entre si.

O primeiro efeito é o arraste de soluto exercido pelo nióbio sobre a interface austenita e perlita em avanço, mecanismo discutido na Revisão Bibliográfica deste trabalho, que, isoladamente, tenderia a retardar a cinética de nucleação perlítica e a exigir maior grau de super-resfriamento para que a transformação se inicie. O segundo efeito é indireto: o menor tamanho de grão austenítico prévio do aço C-Mn-Nb, estabelecido no tópico 5.2.1 como consequência desse mesmo arraste de soluto durante a etapa de austenitização, eleva a densidade de contornos de grão disponíveis como sítios de nucleação heterogênea por unidade de volume e reduz a distância que os átomos de carbono precisam percorrer por difusão para sustentar o crescimento das colônias a partir desses sítios, o que, isoladamente, tenderia a antecipar cineticamente o início da transformação, exigindo menor grau de super-resfriamento.

O resultado experimental observado, início da transformação perlítica em temperatura superior no aço C-Mn-Nb, indica que, nas condições avaliadas neste trabalho, o segundo efeito, associado ao refino do grão austenítico prévio, prevaleceu sobre o primeiro, associado ao retardo direto da nucleação por arraste de soluto na interface de transformação (Pessoa, 2022).

Figura 5.16 - Curvas dilatométricas de resfriamento obtidas para o aço C-Mn-Nb submetido às taxas de resfriamento de (a) 1 °C/s e (b) 7,5 °C/s.



Fonte: Elaborada pela autora.

A Tabela 5.2 reúne as temperaturas críticas identificadas nas curvas dilatométricas dos dois aços, permitindo a comparação direta dos valores medidos. Na taxa de 1 °C/s, o aço C-Mn-Nb apresentou temperaturas de início da formação do constituinte primário (α_i) e de início da transformação perlítica (P_i) superiores às do aço C-Mn, em 20 °C e 8 °C, respectivamente, além de temperatura de fim da transformação perlítica (P_f) inferior, resultando em um intervalo de transformação mais amplo. Na taxa de 7,5 °C/s, as temperaturas de início da transformação perlítica (P_i) e de início da transformação martensítica (M_i) foram muito próximas entre os dois

aços, com diferenças de apenas 2 °C e 4 °C, respectivamente, indicando que, nessa condição de resfriamento mais rápido, o efeito do nióbio sobre as temperaturas críticas de transformação foi pouco expressivo

Tabela 5.2- Temperaturas críticas de transformação de fase obtidas por dilatometria para os aços C-Mn e C-Mn-Nb.

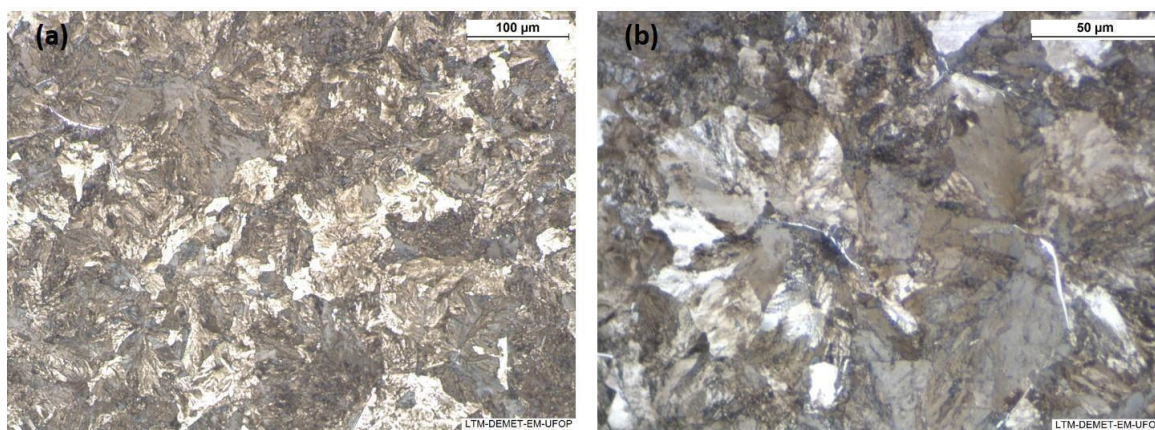
Aço	Taxa de resfriamento	α_i (°C)	P_i (°C)	P_f (°C)	M_i (°C)
C-Mn	1 °C/s	788	735	609	-
C-Mn	7,5 °C/s	-	667	-	164
C-Mn-Nb	1 °C/s	808	743	580	-
C-Mn-Nb	7,5 °C/s	-	665	-	168

Fonte: Elaborada pela autora.

5.2.3 Caracterização microestrutural

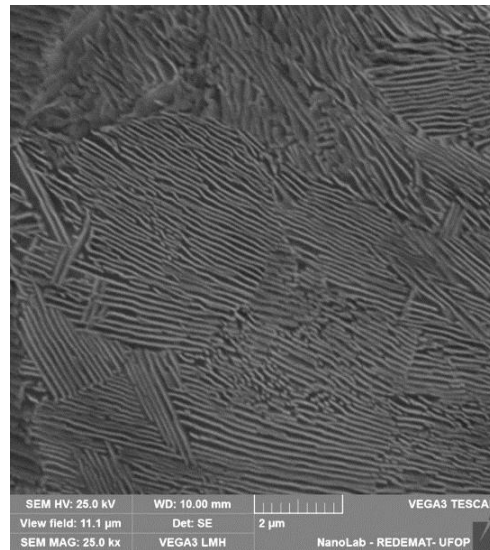
As micrografias obtidas para os aços C-Mn e C-Mn-Nb após os ensaios dilatométricos, apresentadas nas Figuras 5.17 e 5.21, respectivamente, fornecem verificação direta das transformações de fase inferidas a partir das curvas dilatométricas discutidas no tópico anterior, para a taxa de resfriamento de 1 °C/s. Nessas condições, confirma-se a formação de pequena fração de ferrita anômala, precedendo o desenvolvimento de microestrutura predominantemente perlítica. A caracterização complementar por microscopia eletrônica de varredura, apresentada nas Figuras 5.18, 5.20, 5.22 e 5.28, evidencia de forma inequívoca a morfologia lamelar alternada de ferrita e cementita característica da perlita, permitindo a análise precisa das proporções relativas entre os microconstituintes e da orientação de suas interfaces, elemento estrutural diretamente relacionado à resistência mecânica do material, conforme estabelecido na Revisão Bibliográfica deste trabalho.

Figura 5.17 - Microestruturas do aço C-Mn resfriado a 1 °C/s: (a) microscopia óptica com aumento de 200 vezes; (b) microscopia óptica com aumento de 500 vezes, após ataque com Nital 2%.



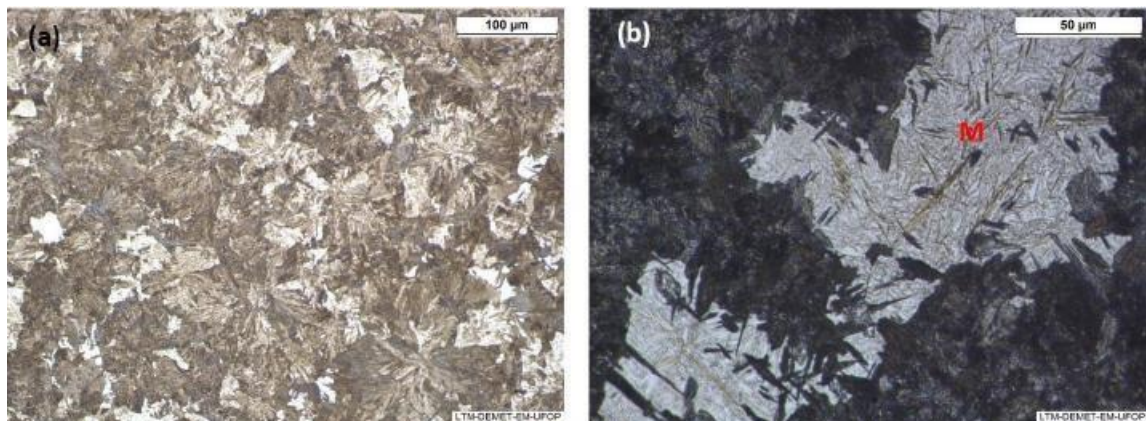
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 5.18 - Microestrutura do aço C-Mn resfriado a 1 °C/s, obtida por microscopia eletrônica de varredura com aumento de 25000 vezes, após ataque com Nital 2%.



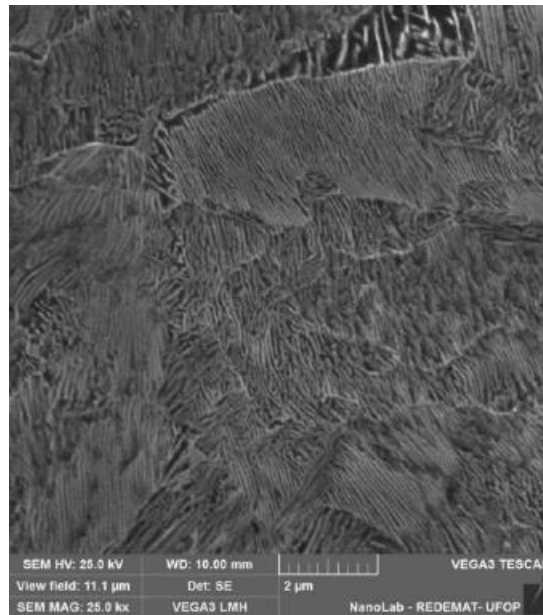
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 5.19 - Microestruturas do aço C-Mn resfriado a 7,5 °C/s: (a) microscopia óptica com aumento de 200 vezes; (b) microscopia óptica com aumento de 500 vezes, após ataque com Nital 2%.



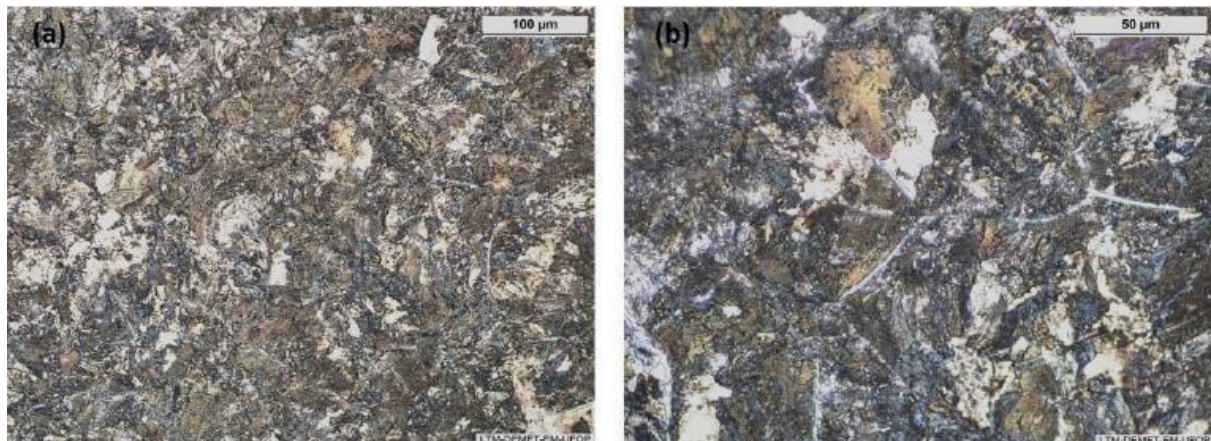
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 5.20 - Microestrutura do aço C-Mn resfriado a 7,5 °C/s, obtida por microscopia eletrônica de varredura com aumento de 25000 vezes, após ataque com Nital 2%.



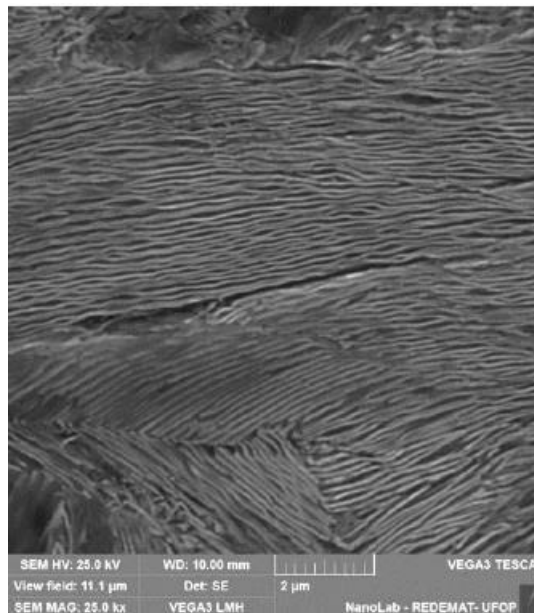
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 5.21 - Microestruturas do aço C-Mn-Nb resfriado a 1 °C/s: (a) microscopia óptica com aumento de 200 vezes; (b) microscopia óptica com aumento de 500 vezes, após ataque com Nital 2%.



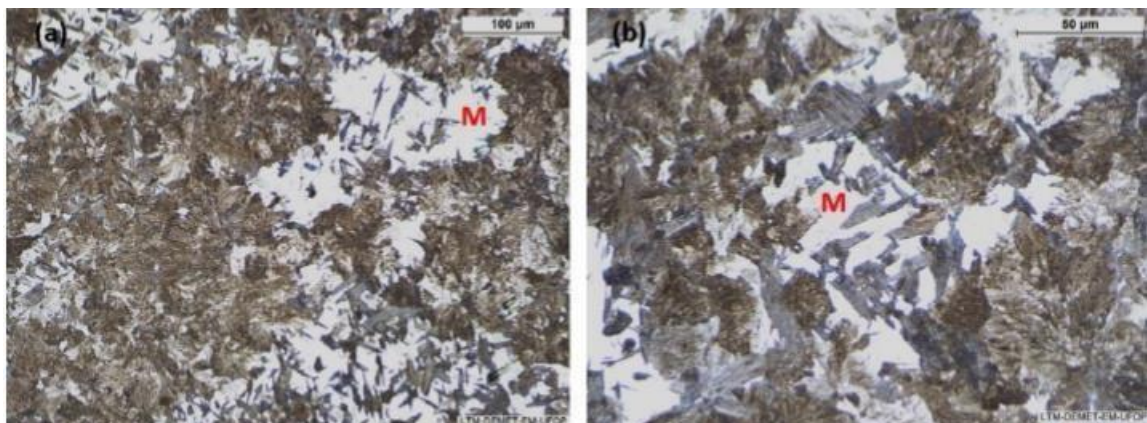
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 5.22 - Microestrutura do aço C-Mn-Nb resfriado a 1 °C/s, obtida por microscopia eletrônica de varredura com aumento de 25000 vezes, após ataque com Nital 2%.



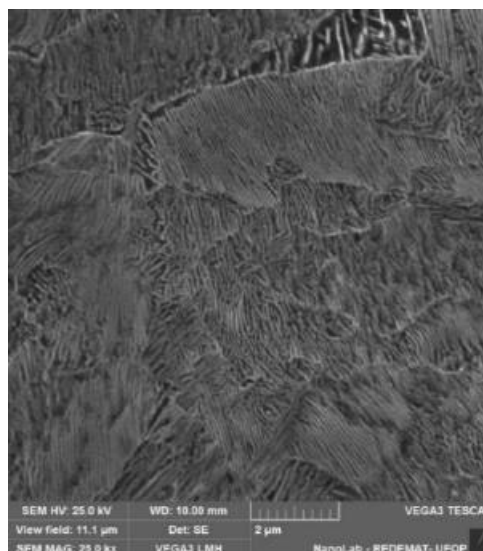
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 5.23 - Microestruturas do aço C-Mn-Nb resfriado a 7,5 °C/s: (a) microscopia óptica com aumento de 200 vezes; (b) microscopia óptica com aumento de 500 vezes, após ataque com Nital 2%.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 5.24 - Microestrutura do aço C-Mn-Nb resfriado a 7,5 °C/s, obtida por microscopia eletrônica de varredura com aumento de 25000 vezes, após ataque com Nital 2%.



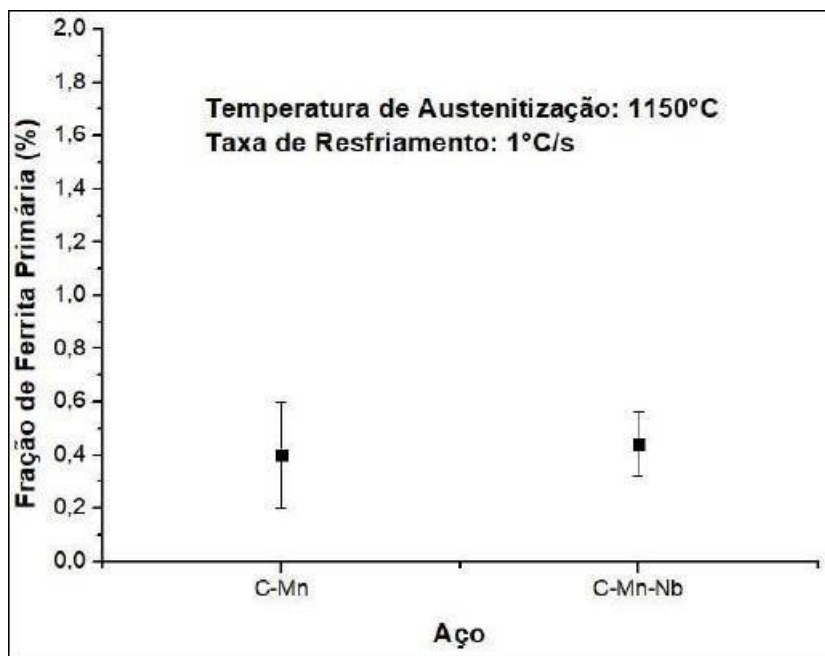
Fonte: Elaborada pela autora.

As microestruturas resultantes da taxa de resfriamento de 7,5 °C/s, apresentadas nas Figuras 5.19, 5.20, 5.23 e 5.24, evidenciam microestrutura mista de perlita e martensita em ambos os aços, consistente com a formação martensítica identificada nas curvas dilatométricas discutidas no tópico anterior. A martensita caracteriza-se microestruturalmente por elevada densidade de defeitos cristalinos, notadamente discordâncias, originados durante a transformação adifusional e responsáveis por sua elevada dureza associada a reduzida ductilidade e tenacidade. Morfologicamente, a martensita apresenta-se em arranjo acicular, decorrente da nucleação e crescimento de placas a partir de sítios preferenciais de nucleação na austenita, que se desenvolvem em direções cristalográficas específicas, conferindo aspecto de agulhas às imagens de microscopia. A intensificação do caráter acicular da microestrutura martensítica com o aumento da taxa de resfriamento está associada ao maior número de sítios de nucleação simultaneamente ativados sob maior grau de super-resfriamento, resultando em maior densidade de placas martensíticas por unidade de volume (Bhadeshia; Honeycombe, 2017).

As análises quantitativas da fração de ferrita anômala nas amostras resfriadas a 1 °C/s, apresentadas na Figura 5.25, demonstraram que os dois aços não apresentam diferenças notáveis entre si nessa taxa de resfriamento. Ainda que a completa dissolução do nióbio em solução sólida na austenita, garantida pela temperatura de austenitização de 1150 °C, pudesse sugerir influência desse elemento sobre o mecanismo de empobrecimento local de carbono responsável pela formação de ferrita anômala, discutido na Revisão Bibliográfica deste

trabalho, não se observou efeito substancial da presença do Nb sobre esse parâmetro nas condições avaliadas.

Figura 5.25 - Comparação entre as frações de ferrita anômala nas amostras dos aços C-Mn e C-Mn-Nb submetidas à taxa de resfriamento de 1 °C/s.



Fonte: Elaborada pela autora.

A ausência de diferença expressiva no tamanho de colônia de perlita entre os aços C-Mn e C-Mn-Nb no estado de entrega, discutida no tópico 5.1.2, pode ser parcialmente atribuída à submissão de ambos os aços ao processo de laminação a quente, etapa termomecânica na qual a deformação plástica imposta à austenita acima da temperatura de recristalização introduz subestrutura de discordâncias e bandas de deformação no interior dos grãos austeníticos, gerando sítios adicionais de nucleação heterogênea para a perlita para além dos próprios contornos de grão (Bhadeshia; Honeycombe, 2017). Esse mecanismo termomecânico de multiplicação de sítios nucleantes poderia se sobrepor ao efeito isolado do nióbio sobre o refinamento do grão austenítico, mascarando parcialmente sua contribuição ao tamanho final de colônia observado no produto industrial (Jarreta, 2017).

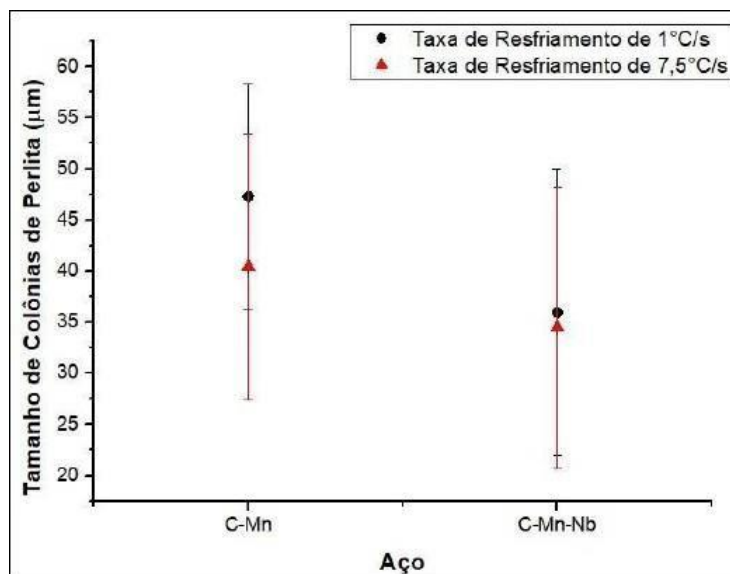
Cabe ressaltar, contudo, que essa explicação não é a única possível, e outros fatores podem estar envolvidos. Em primeiro lugar, o resultado pressupõe que os aços C-Mn e C-Mn-Nb foram submetidos a condições de processamento industrial equivalentes; eventuais diferenças não identificadas entre as campanhas de laminação dos dois aços, mesmo que pequenas, poderiam também contribuir para o resultado observado. Em segundo lugar, o efeito

do nióbio sobre a recristalização da austenita depende diretamente da temperatura em que o processamento termomecânico é conduzido, já que o elemento atua tanto por arraste de soluto quanto pela precipitação de Nb(C,N), mecanismos cuja efetividade varia com a temperatura de deformação (Jansto, 2014). Dessa forma, é possível que as temperaturas empregadas no processamento industrial deste trabalho não tenham sido as mais favoráveis para potencializar a ação do Nb sobre a recristalização, o que sugere que a otimização dos parâmetros termomecânicos de processamento poderia revelar uma contribuição mais expressiva do elemento sobre o refinamento do tamanho de colônia de perlita.

Nas amostras submetidas aos ensaios dilatométricos, por sua vez, a austenitização ocorreu sem deformação mecânica prévia, eliminando essa fonte adicional de sítios de nucleação intragranulares e isolando, portanto, a contribuição específica da taxa de resfriamento e da composição química sobre a microestrutura resultante, sem a interferência de efeitos termomecânicos característicos do processamento industrial (Bhadeshia; Honeycombe, 2017). Nessa condição experimentalmente controlada, o aço C-Mn-Nb apresentou tamanho de grão austenítico prévio discretamente inferior ao do aço C-Mn, conforme estabelecido no tópico 5.2.1, refinamento que exerceu influência direta sobre a cinética de nucleação da perlita (Jarreta, 2017).

Como a nucleação perlítica é preferencialmente heterogênea, ocorrendo nos contornos de grão austenítico, o refino do grão austenítico prévio do aço C-Mn-Nb resultou em maior área de contorno de grão disponível por unidade de volume e, conseqüentemente, em maior densidade de sítios de nucleação heterogênea ativados durante a transformação (Bhadeshia; Honeycombe, 2017). O aumento correspondente na densidade de colônias nucleadas simultaneamente restringiu geometricamente a extensão de crescimento individual disponível a cada colônia antes do impingement com colônias adjacentes, resultando em redução marginal do tamanho médio efetivo das colônias perlíticas no aço C-Mn-Nb, conforme quantificado na Figura 5.26 (Jarreta, 2017).

Figura 5.26 - Comparação entre os tamanhos de colônia de perlita nas amostras dos aços C-Mn e C-Mn-Nb submetidas às taxas de resfriamento de 1 °C/s e 7,5 °C/s.



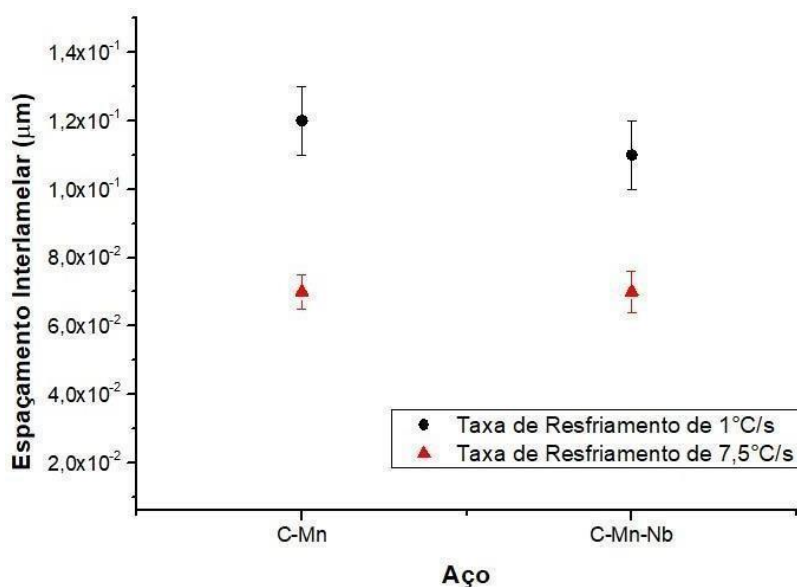
Fonte: Elaborada pela autora.

O aumento da densidade de sítios de nucleação heterogênea associado ao refinamento do grão austenítico prévio possui, ainda, implicação cinética adicional sobre a temperatura em que a transformação perlítica se inicia. Em termos da teoria clássica de nucleação e crescimento aplicada a transformações no estado sólido, a taxa global de transformação de fase é proporcional ao produto entre a taxa de nucleação, fortemente dependente da densidade de sítios heterogêneos disponíveis, e a taxa de crescimento das colônias formadas; quanto maior o número de sítios de contorno de grão disponíveis para nucleação simultânea, menor o grau de super-resfriamento necessário para que uma fração detectável de perlita se forme em tempo comparável, de modo que a transformação se manifesta em temperaturas mais próximas da temperatura crítica de equilíbrio (Jarreta, 2017). Esse comportamento é consistente com resultados reportados na literatura para outros aços microligados ao nióbio, nos quais a redução do tamanho de grão austenítico prévio promoveu colônias perlíticas mais refinadas e deslocou o início da transformação perlítica para temperaturas mais elevadas em relação ao previsto por diagramas de transformação em resfriamento contínuo convencionais, comportamento diretamente análogo ao deslocamento de temperatura de início de transformação discutido no tópico 5.2.2 deste capítulo para o aço C-Mn-Nb (Jarreta, 2017). De forma complementar, a maior densidade de sítios de nucleação heterogênea proporcionada pelo refinamento do grão austenítico também favorece maior homogeneidade na distribuição espacial das colônias perlíticas ao longo da microestrutura, uma vez que a nucleação simultânea em múltiplos sítios

reduz a variabilidade estatística no tempo e na posição de início de crescimento de cada colônia individual (Bhadeshia; Honeycombe, 2017).

O espaçamento interlamelar perlítico, apresentado na Figura 5.27, evidenciou relação direta com a taxa de resfriamento aplicada em ambos os aços: a taxa de 1 °C/s resultou em espaçamentos interlamelares consideravelmente maiores do que a taxa de 7,5 °C/s. Esse comportamento decorre da dependência inversa entre o espaçamento interlamelar e o grau de super-resfriamento abaixo da temperatura crítica de transformação eutetóide, estabelecida na Revisão Bibliográfica deste trabalho: menores taxas de resfriamento correspondem a menor grau de super-resfriamento na temperatura em que a transformação efetivamente ocorre, e, portanto, a menor força motriz química disponível para a nucleação da perlita, favorecendo a formação de um número reduzido de núcleos e, conseqüentemente, o crescimento de lamelas mais espessas e mais espaçadas entre si, sustentado por maior tempo disponível para a difusão de carbono entre as lamelas de cementita em formação e a austenita adjacente em transformação.

Figura 5.27 - Comparação entre os espaçamentos interlamelares de perlita nas amostras dos aços C-Mn e C-Mn-Nb submetidas às taxas de resfriamento de 1 °C/s e 7,5 °C/s.



Fonte: Elaborada pela autora.

Diferentemente do observado no estado de entrega, discutido no tópico 5.1.2, no qual o aço C-Mn-Nb apresentou espaçamento interlamelar consideravelmente mais homogêneo do que o aço C-Mn ao longo da seção transversal, o nióbio não evidenciou influência expressiva sobre o espaçamento interlamelar em nenhuma das duas taxas de resfriamento avaliadas nos ensaios dilatométricos. Essa aparente divergência entre os dois conjuntos de resultados

experimentais deste trabalho não é contraditória, mas decorre da distinção metalúrgica fundamental entre as condições de austenitização impostas em cada caso, especificamente quanto à presença ou ausência de deformação plástica prévia da austenita (Jarreta, 2017).

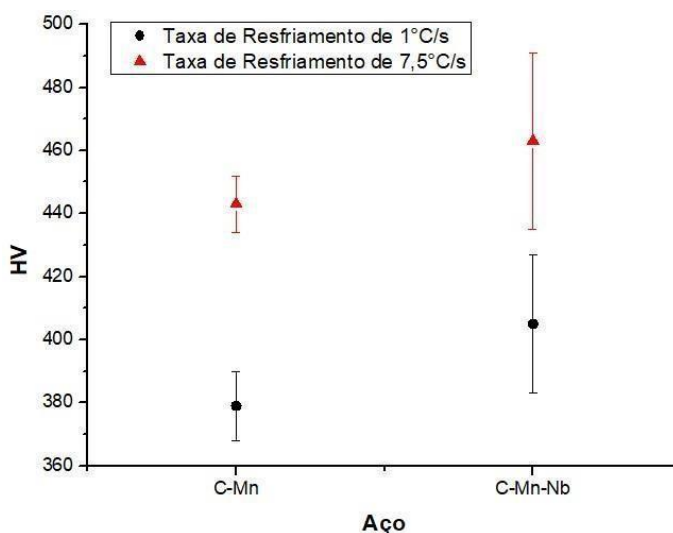
No estado de entrega, a deformação plástica imposta à austenita durante a laminação a quente introduz subestrutura de discordâncias que amplia significativamente a densidade de sítios de nucleação da perlita, distribuídos tanto nos contornos de grão quanto no interior dos grãos deformados; nessa condição de multiplicidade de sítios nucleantes, o efeito de arraste de soluto exercido pelo nióbio em solução sólida sobre a mobilidade da interface austenita e perlita em avanço torna-se comparativamente mais expressivo em relação à variação local da taxa de resfriamento ao longo da seção transversal, resultando na homogeneização do espaçamento interlamelar observada nesse conjunto de amostras (Bhadeshia; Honeycombe, 2017). Nos ciclos térmicos realizados no dilatômetro, por sua vez, as amostras foram austenitizadas sem deformação prévia, condição em que a nucleação da perlita ocorre exclusivamente nos contornos de grão austenítico, sem a multiplicidade adicional de sítios intragranulares presente no material industrialmente processado; nessa configuração mais simples, o espaçamento interlamelar resultante passa a ser governado essencialmente pela força motriz termodinâmica disponível para a transformação eutetóide, função direta do grau de super-resfriamento abaixo da temperatura crítica de início da transformação, parâmetro sobre o qual o efeito de arraste de soluto do nióbio, nas concentrações avaliadas neste trabalho, exerce influência comparativamente secundária frente à magnitude do super-resfriamento imposto pela taxa de resfriamento aplicada (Jarreta, 2017; Bhadeshia; Honeycombe, 2017).

5.2.4 Microdureza

A microdureza Vickers determinada nos corpos de prova submetidos aos ensaios dilatométricos, apresentada na Figura 5.28, evidenciou comportamento diretamente correlacionado às transformações microestruturais discutidas nos tópicos anteriores deste capítulo. Na taxa de resfriamento de 1 °C/s, o aço C-Mn-Nb apresentou microdureza superior à do aço C-Mn, comportamento atribuído ao refinamento do grão austenítico prévio promovido pelo nióbio em solução sólida, discutido no tópico 5.2.1, e à consequente redução do tamanho de colônia de perlita, estabelecida no tópico 5.2.3, uma vez que colônias mais refinadas implicam maior densidade de contornos por unidade de volume, os quais atuam como barreiras adicionais à movimentação de discordâncias, elevando a resistência à deformação plástica localizada (Jarreta, 2017; Bhadeshia; Honeycombe, 2017).

Cabe considerar, adicionalmente, se o próprio nióbio, ao precipitar como NbC durante o resfriamento contínuo, poderia contribuir de forma direta para o incremento de microdureza por endurecimento por precipitação, mecanismo distinto do refino de grão discutido acima. Na temperatura de austenitização empregada neste trabalho, 1150 °C, a fração de Nb(C,N) permanece majoritariamente dissolvida na austenita, dado o baixo teor de Nb do aço C-Mn-Nb, de modo que a reprecipitação durante o resfriamento a 1 °C/s ocorreria predominantemente na forma de partículas finas e dispersas, e não como uma rede grosseira (Jansto, 2014). Entretanto, a literatura indica que o endurecimento por precipitação de NbC é um mecanismo de maior relevância em aços ferrítico-perlíticos microligados, nos quais o precipitado interage diretamente com a matriz ferrítica livre, do que em aços totalmente perlíticos como os investigados neste trabalho, nos quais a fração volumétrica de ferrita livre disponível para ancoragem de precipitados é reduzida (Bhadeshia; Honeycombe, 2017). Dessa forma, ainda que uma contribuição direta do Nb por precipitação não possa ser descartada, o mecanismo predominante para o incremento de microdureza observado no aço C-Mn-Nb é, muito provavelmente, o refino da microestrutura perlítica decorrente do menor tamanho de grão austenítico prévio, e não o endurecimento por precipitação propriamente dito.

Figura 5.28- Comparação entre as microdurezas Vickers das amostras dos aços C-Mn e C-Mn-Nb submetidas às taxas de resfriamento de 1 °C/s e 7,5 °C/s.



Fonte: Elaborada pela autora.

Na taxa de resfriamento de 7,5 °C/s, ambos os aços apresentaram elevação expressiva de microdureza em relação à condição de 1 °C/s, atribuída à formação parcial de martensita identificada nas curvas dilatométricas e confirmada na caracterização microestrutural discutidas nos tópicos 5.2.2 e 5.2.3. O incremento de dureza associado à martensita decorre de sua

estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado, decorrente da distorção da estrutura cúbica de corpo centrado da ferrita pela retenção forçada de átomos de carbono em posições intersticiais octaédricas durante a transformação adifusional, distorção que resulta em ligações atômicas mais fortemente direcionadas e em elevada densidade de discordâncias geradas pela acomodação do cisalhamento cristalográfico associado à transformação. Essas discordâncias atuam como obstáculos eficazes à movimentação de discordâncias adicionais sob carregamento externo, restringindo a plasticidade do material e elevando substancialmente sua dureza (Bhadeshia; Honeycombe, 2017).

Nessa mesma condição de resfriamento, o aço C-Mn-Nb apresentou microdureza superior à do aço C-Mn, comportamento atribuído ao efeito de arraste de soluto exercido pelo nióbio em solução sólida sobre a cinética de transformação da austenita, discutido na Revisão Bibliográfica deste trabalho, que desloca as curvas de transformação em resfriamento contínuo para tempos mais longos e taxas críticas de resfriamento mais baixas, favorecendo, para uma mesma taxa de resfriamento imposta de 7,5 °C/s, a formação de fração martensítica proporcionalmente maior no aço microligado em relação ao aço C-Mn. Como a martensita constitui o microconstituente de maior dureza entre os identificados neste trabalho, o incremento em sua fração volumétrica resultante do efeito do nióbio traduz-se diretamente em maior microdureza média da amostra (Jarreta, 2017; Bhadeshia; Honeycombe, 2017).

O conjunto dos resultados de microdureza obtidos após os ensaios dilatométricos permite sintetizar o papel do nióbio sobre a resposta mecânica dos aços investigados nas condições de resfriamento controlado avaliadas neste trabalho: em ambas as taxas de resfriamento, o efeito predominante do nióbio manifestou-se por meio de mecanismos indiretos, mediados pelo refinamento do grão austenítico prévio, e não por endurecimento por solução sólida propriamente dito. Na taxa de 1 °C/s, esse refinamento traduziu-se em colônias perlíticas mais finas e, conseqüentemente, em maior densidade de interfaces ferrita e cementita; na taxa de 7,5 °C/s, o mesmo refinamento de grão, associado ao deslocamento cinético das curvas de transformação promovido pelo arraste de soluto, favoreceu maior fração de martensita, constituinte intrinsecamente mais duro. Em ambos os casos, portanto, o nióbio contribuiu para o aumento da microdureza dos aços investigados por meio de sua atuação sobre a cinética das transformações de fase, e não por um mecanismo de endurecimento direto e independente das transformações microestruturais discutidas ao longo deste capítulo (Jarreta, 2017; Bhadeshia; Honeycombe, 2017).

5.3 Simulação Termodinâmica no Equilíbrio

As simulações termodinâmicas realizadas no MatCalc® confirmaram o caráter hipereutetóide de ambos os aços, com as temperaturas críticas de transformação listadas na Tabela 5.2.

Tabela 5.3 - Temperaturas críticas de transformação no equilíbrio, obtidas no MatCalc®.

Temperatura	Aço C-Mn	Aço C-Mn-Nb
A_{cm} (°C)	778,5	777,2
A_{1i} (°C)	739,4	739,4
A_{1f} (°C)	721,6	721,5

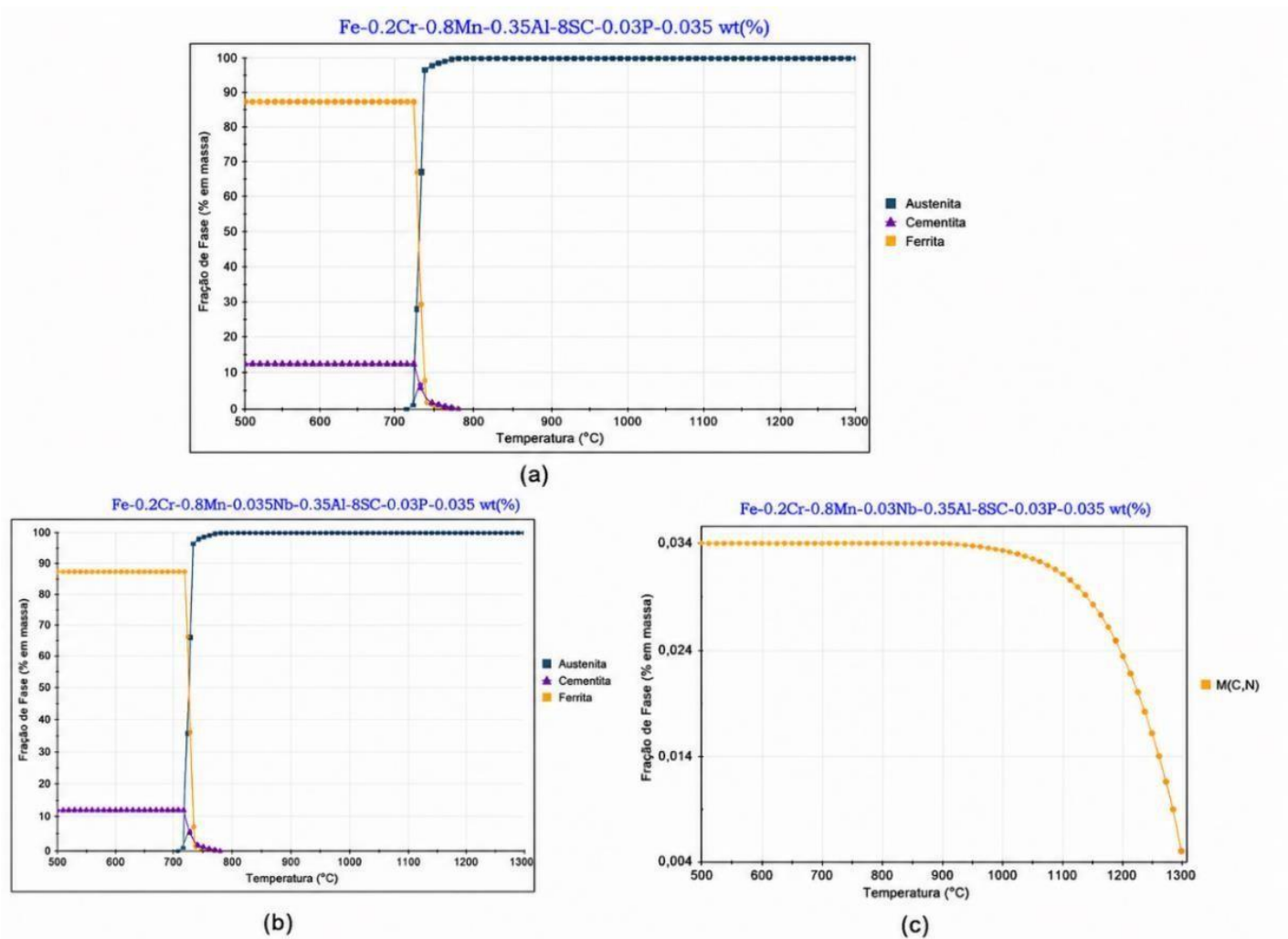
Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 5.29 apresenta os diagramas de fração de fase no equilíbrio para os aços C-Mn e C-Mn-Nb obtidos por meio das simulações termodinâmicas no MatCalc®, nos quais se observa a coexistência entre austenita e cementita na faixa entre A_{cm} e A_{1i} , indicando a possibilidade termodinâmica de precipitação de cementita pró-eutetóide (Spanos; Kral, 2009; Kozeschnik, 2013). A adição de Nb exerceu pequena influência sobre as temperaturas críticas, com redução de apenas 1,3 °C na A_{cm} , e evidencia precipitados Nb(C, N) com dissolução completa próxima de 1300 °C, sugerindo que parte desses precipitados permanece indissolúta na temperatura de austenitização adotada de 1150 °C (Jarreta, 2017; Pessoa, 2022).

Esse resultado contrasta com o critério originalmente adotado para a escolha da temperatura de austenitização, baseado em Pessoa (2022), que reportou dissolução completa do Nb em solução sólida a 1150 °C. Como a temperatura de dissolução completa de precipitados Nb(C,N) depende diretamente dos teores de Nb e C de cada composição específica, por meio de relações de produto de solubilidade (Jarreta, 2017), essa aparente divergência pode ser verificada quantitativamente a partir da composição do aço C-Mn-Nb apresentada na Tabela 5.1 (0,82% C; 0,03% Nb). Aplicando-se a relação de solubilidade $\log\{[Nb] \cdot [C]\} \gamma = 3,520 - 7744/T$, referente ao teor de carbono mais próximo ao do aço estudado (Jarreta, 2017), obtém-se uma temperatura de dissolução completa de aproximadamente 1237 °C para essa composição — valor consideravelmente superior aos 1150 °C adotados na austenitização, e qualitativamente coerente com a estimativa de aproximadamente 1300 °C obtida pela simulação no MatCalc®. Essa constatação indica que o critério de Pessoa (2022) corresponde a uma composição de Nb e/ou C distinta da empregada neste trabalho, e que, na condição de austenitização efetivamente utilizada, uma fração dos precipitados de Nb(C,N) permanece

indissolvida. Esse fato deve ser considerado na interpretação dos resultados relativos ao refino de grão austenítico prévio discutidos no tópico 5.2.1, uma vez que tanto o mecanismo de ancoramento por partículas não dissolvidas quanto o efeito de arraste de soluto do Nb dissolvido podem estar atuando simultaneamente, em proporções que este trabalho não teve como isolar.

Figura 5.29 - Simulações termodinâmicas de equilíbrio no MatCalc® para: (a) aço C-Mn, frações de austenita, cementita e ferrita em função da temperatura; (b) aço C-Mn-Nb, frações de austenita, cementita e ferrita em função da temperatura; (c) aço C-Mn-Nb, fração do precipitado Nb(C,N) em função da temperatura.



Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 5.30 apresenta as simulações termodinâmicas fora do equilíbrio realizadas no MatCalc® para a taxa de resfriamento de 1 °C/s, selecionada por ser representativa da região central do fio-máquina durante o processamento industrial e por favorecer processos difusionais, sendo, portanto, a condição mais propícia à formação de ferrita anômala. Os painéis

(a) a (c) correspondem ao aço C-Mn, e os painéis (d) a (f), ao aço C-Mn-Nb, mantendo a mesma estrutura de apresentação para ambos os aços.

Os painéis (a) e (d) mostram a evolução das frações volumétricas de austenita, cementita e ferrita em função da temperatura ao longo do resfriamento simulado. Em ambos os aços, observa-se uma transição acentuada na faixa entre aproximadamente 650 °C e 550 °C, na qual a fração de austenita cai de praticamente 100% para valores próximos de zero, ao passo que a fração de ferrita apresenta o comportamento inverso, evoluindo para próximo de 100%; a fração de cementita, por sua vez, permanece próxima de zero ao longo de toda a faixa de temperatura simulada, em ambos os aços.

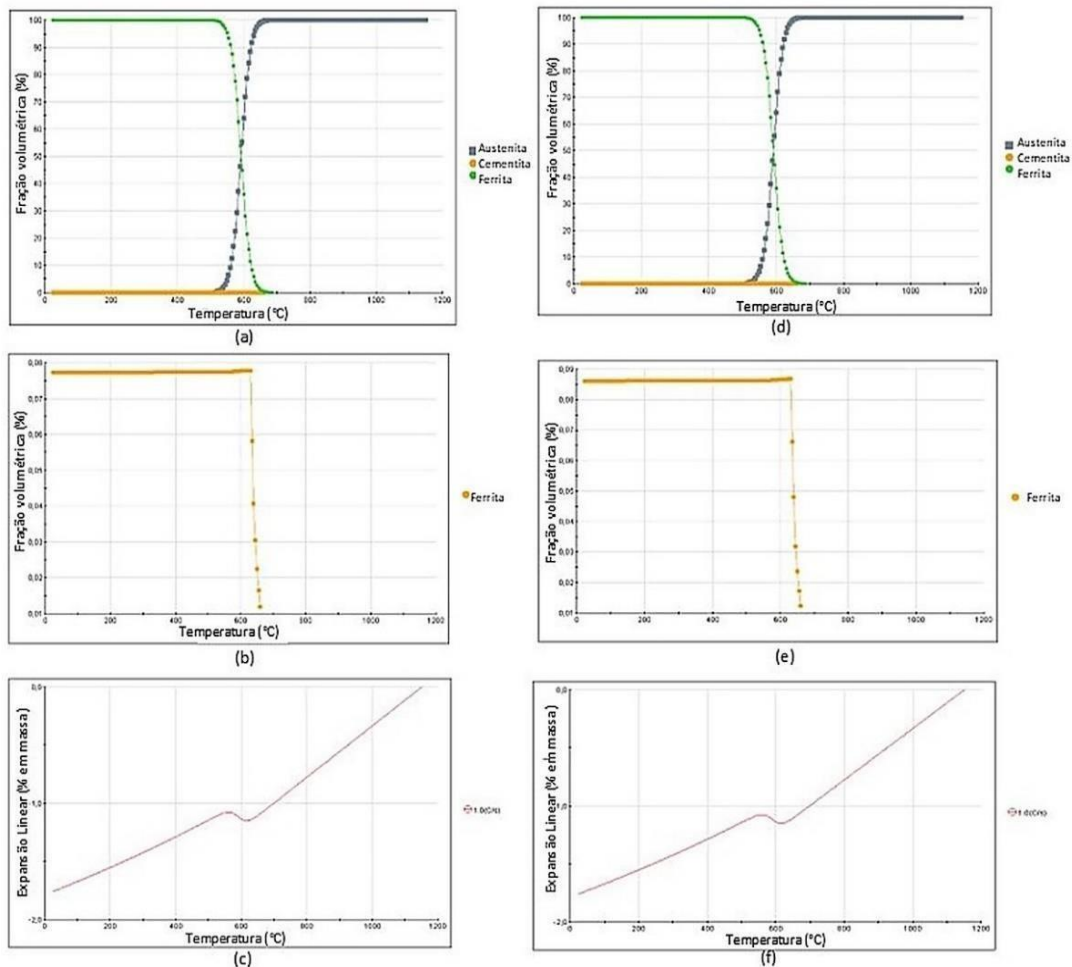
Os painéis (b) e (e) reapresentam a curva de fração volumétrica de ferrita dos painéis (a) e (d), respectivamente, porém com o eixo vertical ampliado para a faixa de 0,01% a 0,08%, de modo a tornar visível uma pequena fração de ferrita presente mesmo em temperaturas superiores à faixa principal de transformação, na qual, segundo os painéis (a) e (d), a fração de austenita ainda deveria ser dominante. É justamente essa pequena fração residual de ferrita, prevista pela simulação termodinâmica em temperaturas onde a transformação perlítica majoritária ainda não teria início, que constitui o indicativo termodinâmico discutido no texto: como será detalhado no modelo de difusão apresentado no tópico 5.4, esse resultado é consistente com a formação localizada de ferrita anômala nas proximidades dos contornos de grão austenítico, onde o empobrecimento de carbono causado pela precipitação de cementita pró-eutetóide pode tornar a nucleação de ferrita termodinamicamente favorável antes mesmo do início da transformação perlítica no restante do volume do material.

Por fim, os painéis (c) e (f) apresentam a curva dilatométrica simulada pelo MatCalc® para a mesma condição de resfriamento de 1 °C/s, expressa como variação percentual do comprimento em função da temperatura. Essas curvas simuladas têm a finalidade de permitir uma comparação qualitativa direta com as curvas dilatométricas obtidas experimentalmente (Figuras 5.15 e 5.16), servindo como uma verificação adicional de que a simulação termodinâmica reproduz, de forma consistente, a faixa de temperatura em que a transformação de fase é observada experimentalmente em ambos os aços.

Nessa taxa de resfriamento, as simulações indicam, portanto, predominância da transformação perlítica com pequenas frações de ferrita em ambos os aços, o que é coerente com os resultados experimentais. É importante destacar que a presença de ferrita indicada pelas simulações fora do equilíbrio não deve ser interpretada como ferrita pró-eutetóide convencional, mas sim como um indicativo termodinâmico da possibilidade de formação de

ferrita anômala nas regiões localmente empobrecidas em carbono pela precipitação de cementita nos contornos de grão austenítico, mecanismo que é explorado em detalhe pelo modelo de difusão desenvolvido no MATLAB® e discutido no tópico 5.4 deste capítulo.

Figura 5.30 - Simulações termodinâmicas fora do equilíbrio no MatCalc® a 1 °C/s: aço C-Mn, (a) frações volumétricas de austenita, cementita e ferrita, (b) fração volumétrica de ferrita em escala ampliada, (c) curva dilatométrica simulada; aço C-Mn-Nb, (d) frações volumétricas de austenita, cementita e ferrita, (e) fração volumétrica de ferrita em escala ampliada, (f) curva dilatométrica simulada.



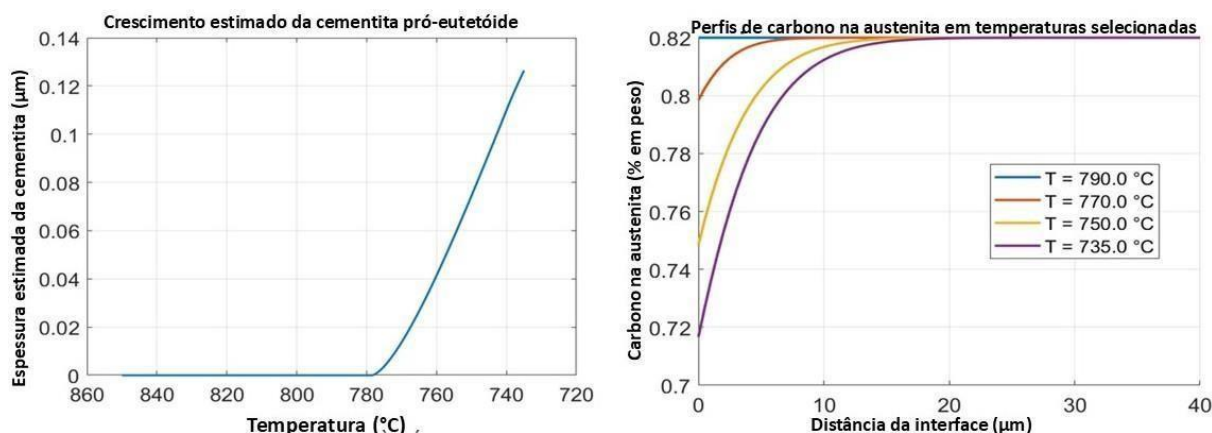
Fonte: Elaborada pela autora.

5.4 Modeagem Computacional: Redistribuição de Carbono e Formação de Ferrita Anômala

O modelo computacional de difusão de carbono na austenita indicou que, durante o resfriamento contínuo a 1 °C/s, a precipitação de cementita pró-eutetóide nos contornos de grão austenítico promove redução local do teor de carbono na austenita adjacente. Essa redução cria condições termodinamicamente favoráveis à formação de ferrita nessas regiões, constituinte denominado ferrita anômala por ocorrer em uma liga nominalmente hipereutetóide, na qual a formação de ferrita não seria esperada pelas previsões de equilíbrio.

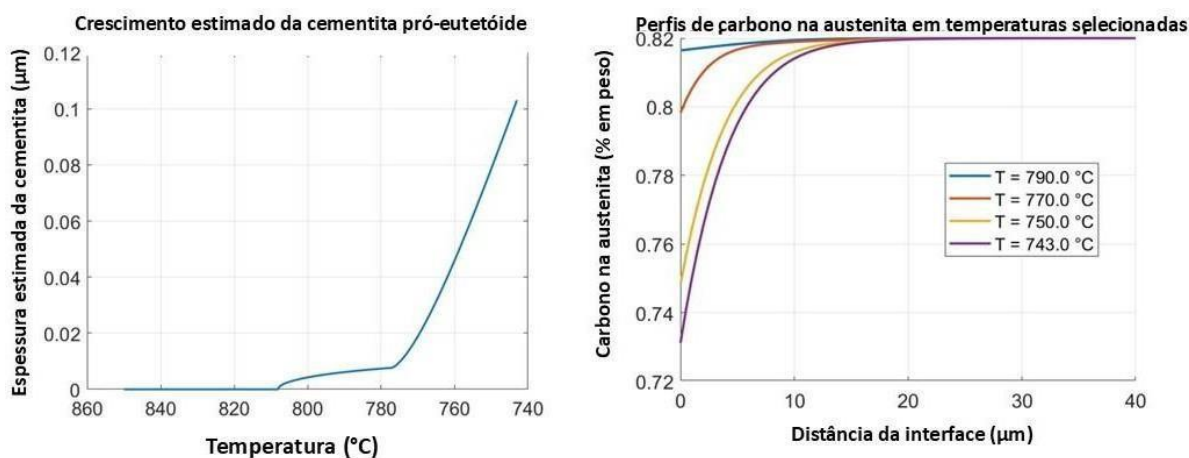
As Figuras 5.31 e 5.32 apresentam, respectivamente para os aços C-Mn e C-Mn-Nb, a espessura estimada do filme de cementita pró-eutetóide em função da temperatura durante o resfriamento contínuo a 1 °C/s, bem como os perfis de concentração de carbono na austenita em função da distância à interface cementita e austenita para diferentes temperaturas. Os resultados indicam que o crescimento do filme de cementita torna-se mais expressivo abaixo de aproximadamente 780 °C e se intensifica à medida que a temperatura se aproxima de A1, com espessuras da ordem de décimos de micrômetro, próximas do limite prático de resolução da microscopia óptica e de difícil observação mesmo por MEV, em razão da descontinuidade do filme ao longo do contorno de grão e do baixo contraste em relação à cementita das lamelas perlíticas adjacentes; ainda assim, sua presença foi observada neste trabalho, embora com dificuldade (Tong et al., 2024; Zener, 1946; Ågren, 1986). Os perfis de concentração evidenciam gradientes pronunciados nas proximidades da interface, com maior depleção de carbono nas menores temperaturas avaliadas, refletindo o aumento da espessura do filme de cementita e o consequente consumo de carbono da austenita adjacente ao longo do resfriamento, o que reforça a relevância do modelo termodinâmico como ferramenta complementar à observação microscópica.

Figura 5.31 - Resultados do modelo de difusão de carbono para o aço C-Mn durante resfriamento contínuo a 1 °C/s: (a) espessura estimada do filme de cementita pró-eutetóide em função da temperatura; (b) perfis de concentração de carbono na austenita em função da distância à interface cementita e austenita ($x = 0$) para diferentes temperaturas de resfriamento.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 5.32 - Resultados do modelo de difusão de carbono para o aço C-Mn-Nb durante resfriamento contínuo a 1 °C/s: (a) espessura estimada do filme de cementita pró-eutetóide em função da temperatura; (b) perfis de concentração de carbono na austenita em função da distância à interface cementita e austenita ($x = 0$) para diferentes temperaturas de resfriamento.

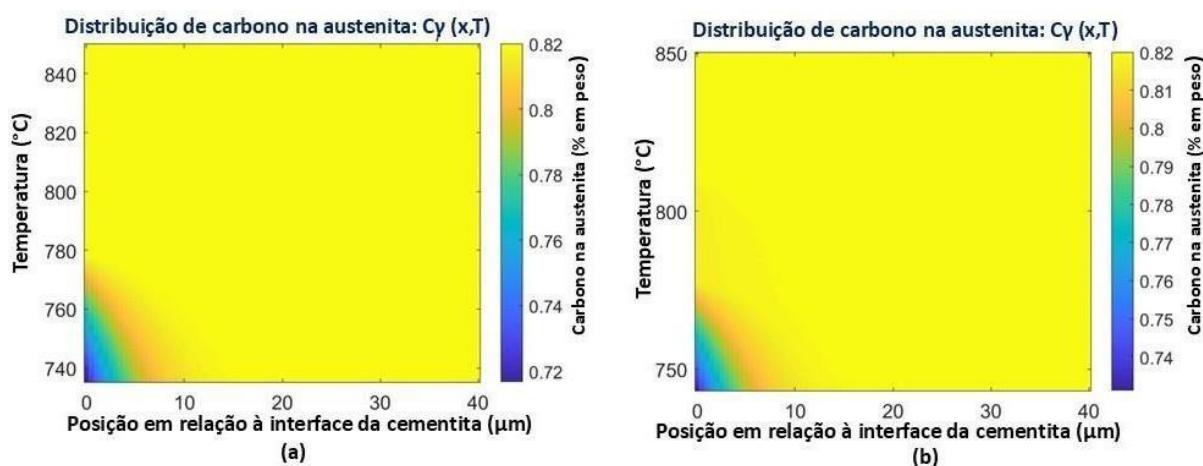


Fonte: Elaborada pela autora.

As Figuras 5.33 (a) e 5.33 (b) apresentam os gradientes de carbono na austenita em função da posição e da temperatura para os aços C-Mn e C-Mn-Nb. O empobrecimento de carbono é localizado na região adjacente à interface com a cementita, com concentrações inferiores ao valor nominal de 0,82% somente nas proximidades da interface e em temperaturas abaixo de aproximadamente 760 °C para o aço C-Mn e 800 °C para o aço C-Mn-Nb. Essa diferença entre os dois aços está associada ao teor de carbono em solução sólida na austenita no início do resfriamento: no aço C-Mn-Nb, a precipitação de Nb(C,N) durante o processamento termomecânico consome fração do carbono nominal, resultando em menor teor

de carbono em solução sólida na austenita em comparação ao aço C-Mn (Jarreta, 2017; Bhadeshia; Honeycombe, 2017; Krauss, 2005). O modelo de difusão unidimensional desenvolvido no MATLAB®, alimentado pelas curvas termodinâmicas obtidas no MatCalc®, incorpora esse efeito por meio da composição química da austenita de cada aço como condição inicial do cálculo. Dessa forma, a austenita do aço C-Mn-Nb, com menor teor de carbono em solução sólida, situa-se termodinamicamente mais próxima da fronteira de coexistência austenita e ferrita, ampliando a extensão da região na qual o teor local de carbono na austenita $C_\gamma(x,T)$ torna-se inferior ao teor de equilíbrio da austenita em coexistência com ferrita $C_\gamma/\alpha_{eq}(T)$, condição termodinâmica necessária para a nucleação de ferrita anômala, cujas regiões são, portanto, mais extensas no aço C-Mn-Nb do que no aço C-Mn.

Figura 5.33 - Gradiente de carbono na austenita em função da posição e da temperatura durante resfriamento a 1 °C/s: (a) aço C-Mn; (b) aço C-Mn-Nb.

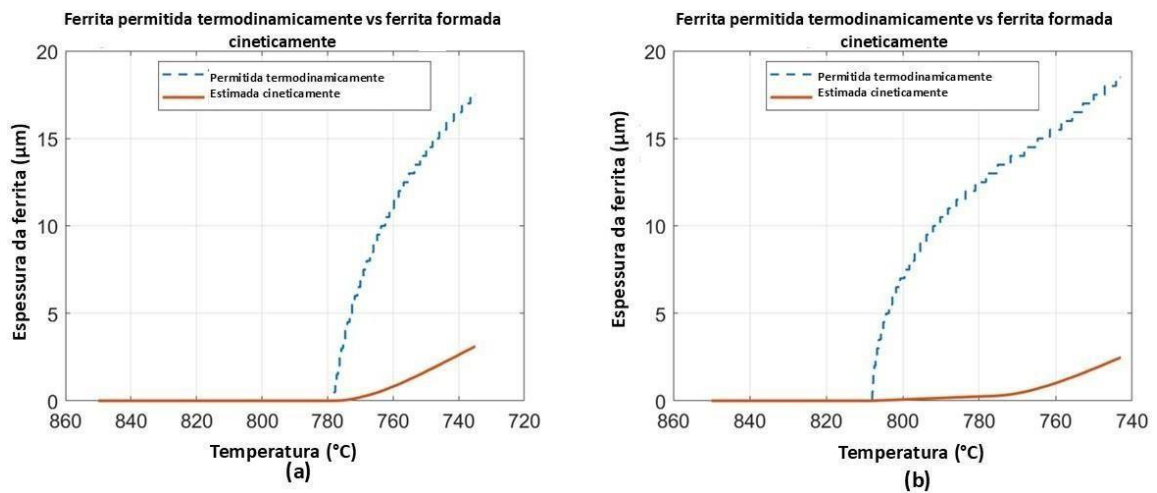


Fonte: Elaborada pela autora.

A comparação entre a extensão da região termodinamicamente permissiva e a espessura cineticamente estimada está apresentada nas Figuras 5.34 (a) e 5.34 (b). Os resultados indicam que essa região é mais extensa no aço C-Mn-Nb, com início em temperatura ligeiramente superior ao aço C-Mn, comportamento atribuído ao menor teor de carbono em solução sólida na austenita desse aço, decorrente do consumo de carbono pela precipitação de Nb(C,N) durante o processamento termomecânico. Esse menor teor de carbono em solução desloca a fronteira de coexistência austenita e ferrita para temperaturas mais elevadas, em consonância com o diagrama de equilíbrio Fe-C, no qual reduções no teor de carbono favorecem a formação de ferrita em temperaturas progressivamente maiores (Jarreta, 2017; Bhadeshia; Honeycombe, 2017; Krauss, 2005). Em ambos os aços, a espessura cineticamente estimada permaneceu inferior à extensão permissiva em todo o intervalo avaliado, sugerindo que a formação de ferrita

anômala é cineticamente limitada, mas termodinamicamente plausível nas condições estudadas (Zener, 1946; Crank, 1975; Bhadeshia; Honeycombe, 2017). Esses resultados oferecem suporte ao mecanismo proposto, no qual a redução local do teor de carbono na austenita adjacente à cementita pró-eutetóide favorece a nucleação de ferrita em condições fora do equilíbrio, justificando sua denominação como ferrita anômala.

Figura 5.34 - Comparativo entre a extensão da região termodinamicamente permissiva e a espessura cineticamente estimada de ferrita anômala durante resfriamento a 1 °C/s: (a) aço C-Mn; (b) aço C-Mn-Nb.



Fonte: Elaborada pela autora.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho investigou o efeito da adição de nióbio sobre a evolução microestrutural de dois aços alto carbono hipereutetóides, C-Mn e C-Mn-Nb, destinados à fabricação de fio-máquina para aplicação em concreto protendido, por meio de uma abordagem integrada que envolveu caracterização química, caracterização microestrutural e microdureza no estado de entrega, ensaios de dilatométrica sob diferentes taxas de resfriamento, e modelagem computacional combinando simulação termodinâmica de equilíbrio e modelagem cinética da difusão de carbono. A aplicação conjunta dessas técnicas permitiu não apenas quantificar os efeitos microestruturais e mecânicos da adição de nióbio, mas também elucidar, com fundamentação termodinâmica e cinética, o mecanismo de formação de um constituinte cuja natureza vinha sendo historicamente mal interpretada nesse tipo de aço.

Do ponto de vista técnico-científico, a principal contribuição deste trabalho reside na reinterpretação do constituinte observado nos contornos de grão austenítico prévio dos aços investigados. Enquanto a hipótese inicial, amplamente aceita pela indústria e adotada na fase preliminar desta pesquisa, supunha tratar-se de uma rede de cementita pró-eutetóide, esperada em razão da composição discretamente hipereutetóide dos aços, a integração entre evidências metalográficas, simulação termodinâmica e modelagem computacional demonstrou que esse constituinte é, na realidade, ferrita anômala, formada pelo empobrecimento local de carbono na austenita adjacente à cementita em crescimento nos contornos de grão. Essa reinterpretação preenche uma lacuna identificada na literatura científica sobre aços alto carbono microligados ao nióbio, contribuindo para a compreensão mais precisa dos mecanismos metalúrgicos que governam a microestrutura desses materiais.

Sob a perspectiva aplicada, os resultados deste trabalho fornecem subsídio técnico relevante para o controle de qualidade de fios-máquina de aço alto carbono destinados ao concreto protendido, ao evidenciar que a adição de nióbio, mais do que atuar como simples supressor de uma rede de cementita, promove refinamento do grão austenítico prévio e das colônias de perlita, com reflexo direto na homogeneidade do espaçamento interlamelar e da microdureza ao longo da seção transversal e longitudinal do material, atributo tecnologicamente relevante para a uniformidade das propriedades mecânicas exigida nessa aplicação estrutural. Esse entendimento contribui para orientar critérios de especificação e de controle de processo em aços microligados ao nióbio destinados a essa finalidade.

Como desdobramento natural deste trabalho, recomenda-se a extensão da investigação

a taxas de resfriamento adicionais e a diferentes teores de nióbio, de modo a mapear de forma mais completa a janela de processamento na qual o refinamento microestrutural promovido por esse elemento é otimizado. Recomenda-se, ainda, a complementação dos resultados aqui obtidos por meio de ensaios mecânicos de tração e de trefilação em escala de bancada, que permitiriam correlacionar diretamente a fração e a morfologia da ferrita anômala, bem como o espaçamento interlamelar e o tamanho de grão austenítico prévio, com o desempenho mecânico macroscópico do fio-máquina, validando em escala industrial as tendências microestruturais identificadas neste estudo em escala laboratorial.

Em síntese, este trabalho ampliou a compreensão sobre a formação de constituintes pró-eutetóides em aços alto carbono microligados ao nióbio, contribuiu para a correção de uma interpretação metalúrgica historicamente equivocada, e forneceu base técnica e metodológica, por meio da integração entre caracterização experimental e modelagem computacional, para investigações futuras sobre o tema.

7 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi avaliado o efeito da adição de nióbio sobre a microestrutura e a microdureza de dois aços alto carbono hipereutetóides, C-Mn e C-Mn-Nb, por meio da correlação entre composição química, caracterização microestrutural no estado de entrega e após ensaios de dilatométrica, ensaios de microdureza Vickers, simulação termodinâmica de equilíbrio no MatCalc® e modelagem computacional da difusão de carbono no MATLAB®. A abordagem adotada permitiu verificar que a formação de um constituinte nos contornos de grão austenítico prévio, inicialmente suposto como uma rede de cementita pró-eutetóide, corresponde, na realidade, à ferrita anômala, e que a adição de nióbio atua predominantemente por meio do refinamento do grão austenítico prévio e das colônias de perlita, com reflexos diretos sobre a homogeneidade microestrutural e mecânica do material.

A caracterização química confirmou que os aços C-Mn e C-Mn-Nb possuem composição discretamente hipereutetóide e equivalente entre si, exceto quanto ao teor de nióbio, variável isolada responsável pelas diferenças microestruturais e mecânicas discutidas ao longo deste trabalho, atuando por meio da formação de carbonitretos de nióbio e do efeito de arraste de soluto sobre a migração de interfaces.

A caracterização microestrutural do estado de entrega evidenciou microestrutura predominantemente perlítica em ambos os aços, com presença de ferrita anômala nos contornos de grão austenítico prévio, identificada de forma inequívoca pelo contraste topográfico de baixo relevo revelado por microscopia eletrônica de varredura após ataque com Nital 2%, em contraposição ao alto relevo esperado para a cementita pró-eutetóide. A fração desse constituinte mostrou-se mais expressiva na região central de ambos os aços, consistente com a menor taxa de resfriamento característica dessa posição durante o processamento industrial, sem efeito significativo da adição de nióbio sobre sua fração. O espaçamento interlamelar perlítico, por sua vez, apresentou aumento progressivo da superfície para o centro no aço C-Mn, ao passo que se manteve consideravelmente mais homogêneo ao longo da seção transversal no aço C-Mn-Nb, comportamento atribuído ao efeito de arraste de soluto do nióbio, e refletido diretamente na maior homogeneidade de microdureza observada nesse aço.

Os ensaios de dilatométrica demonstraram que o aço C-Mn-Nb apresentou tendência de refinamento do grão austenítico prévio em relação ao aço C-Mn na temperatura de austenitização de 1150 °C, atribuída ao efeito de arraste de soluto do nióbio em solução sólida, refinamento que se manifestou de forma mais sistemática na caracterização microestrutural pós-

dilatometria, com reflexo no refinamento das colônias de perlita e no deslocamento da temperatura de início da transformação perlítica para valores mais elevados no aço C-Mn-Nb, na taxa de resfriamento de 1 °C/s. Na taxa de 7,5 °C/s, ambos os aços apresentaram microestrutura mista de perlita e martensita, com o aço C-Mn-Nb exibindo maior microdureza, atribuída à maior fração martensítica formada em decorrência do deslocamento cinético das curvas de transformação promovido pelo nióbio. Verificou-se, ainda, que o efeito homogeneizador do nióbio sobre o espaçamento interlamelar, expressivo no estado de entrega, não se manifestou de forma significativa nas amostras dilatométricas, divergência atribuída à ausência de deformação plástica prévia da austenita nessas amostras, distinta da condição termomecânica do processamento industrial.

A simulação termodinâmica de equilíbrio no MatCalc® confirmou o caráter hipereutetóide de ambos os aços e evidenciou pequena influência do nióbio sobre as temperaturas críticas de transformação, ao passo que a modelagem computacional da difusão de carbono demonstrou que a precipitação de cementita pró-eutetóide nos contornos de grão austenítico promove empobrecimento localizado de carbono na austenita adjacente, criando condições termodinâmicas favoráveis à nucleação de ferrita anômala fora do equilíbrio. O modelo indicou que essa região termodinamicamente favorável é mais extensa no aço C-Mn-Nb, em razão do menor teor de carbono em solução sólida na austenita desse aço, decorrente da precipitação de Nb(C,N), e que, em ambos os aços, a espessura cineticamente estimada de ferrita anômala permaneceu inferior à extensão termodinamicamente permissiva, indicando que sua formação é cineticamente limitada, porém termodinamicamente plausível nas condições investigadas.

Diante dos resultados obtidos, conclui-se que o constituinte formado nos contornos de grão austenítico prévio dos aços C-Mn e C-Mn-Nb hipereutetóides investigados neste trabalho corresponde à ferrita anômala, e não a uma rede de cementita pró-eutetóide, resultado de um mecanismo sequencial no qual a precipitação de cementita empobrece localmente em carbono a austenita adjacente, viabilizando a nucleação de ferrita em condições termodinâmicas e cinéticas específicas. Conclui-se, ainda, que a adição de nióbio, nas condições avaliadas neste trabalho, não influenciou de forma expressiva a fração desse constituinte, mas exerceu efeito predominantemente indireto sobre as propriedades microestruturais e mecânicas dos aços investigados, mediado pelo refinamento do grão austenítico prévio e das colônias de perlita, refletindo-se em maior homogeneidade de espaçamento interlamelar e de microdureza ao longo do material.

Em síntese, este trabalho atingiu o objetivo proposto ao elucidar o mecanismo de formação da ferrita anômala em aços alto carbono hipereutetóides microligados ao nióbio, integrando caracterização experimental, simulação termodinâmica e modelagem computacional em uma abordagem coerente e mutuamente corroborante. A investigação desenvolvida corrigiu uma interpretação metalúrgica historicamente adotada para esse tipo de constituinte, forneceu base técnica para a compreensão do efeito do nióbio sobre a microestrutura de aços destinados a fios de concreto protendido, e demonstrou a viabilidade de uma abordagem integrada entre experimentação e modelagem computacional para a investigação de mecanismos de transformação de fase em aços microligados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ÅGREN, J. A revised expression for the diffusivity of carbon in binary Fe-C austenite. **Scripta Metallurgica**, v. 20, n. 11, p. 1507-1510, 1986.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E3-11(2017): **Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens**. West Conshohocken: ASTM International, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E92-17: **Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials**. West Conshohocken: ASTM International, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E112-13: **Standard Test Methods for Determining Average Grain Size**. West Conshohocken: ASTM International, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E415-21: **Standard Test Method for Analysis of Carbon and Low-Alloy Steel by Spark Atomic Emission Spectrometry**. West Conshohocken: ASTM International, 2021.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E1245-03(2016): **Standard Practice for Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic Image Analysis**. West Conshohocken: ASTM International, 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E1382-97(2015): **Standard Test Methods for Determining Average Grain Size Using Semiautomatic and Automatic Image Analysis**. West Conshohocken: ASTM International, 2015.

BHADESHIA, H. K. D. H.; HONEYCOMBE, R. **Steels: microstructure and properties**. 4. ed. Amsterdam: Butterworth-Heinemann, 2017.

CALLISTER, W. D. **Fundamentos da ciência e engenharia dos materiais**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

CARDOSO, A. V. de M. **Determinação da temperatura de recristalização secundária do aço elétrico de grão orientado produzido com baixa temperatura de reaquecimento de placa**. 2017. 53 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Escola de Minas,

Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2017.

CHAIRUANGSRI, T.; EDMONDS, D. V. Abnormal ferrite in hyper-eutectoid steels. **Acta Materialia**, v. 48, n. 7, p. 1581-1591, 2000.

CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos**. 7. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2005.

COLPAERT, H. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. 4. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2008.

COTA, A. B.; FARIA, G. L. de. **Tratamentos térmicos: fundamentos e aplicações em metais e ligas**. Ouro Preto: UFOP, 2026.

CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. 2. ed. Oxford: Clarendon Press, 1975.

FARIA, G. L.; MOREIRA, P. S.; PORCARO, R. R.; BARBOZA, A. P. M.; SILVA, T. C. V. Development of an oxidation contrast method for pearlite colony revelation in eutectoid steels. **Metallography, Microstructure, and Analysis**, v. 10, n. 5, p. 589-600, 2021.

HYZAK, J. M.; BERNSTEIN, I. M. The role of microstructure on the strength and toughness of fully pearlitic steels. **Metallurgical Transactions A**, v. 7, n. 8, p. 1217-1224, 1976.

JANSTO, S. G. MicroNiobium steelmaking alloy approach in 1080 wire rod. **Iron & Steel Technology**, p. 84-91, 2014.

JAPANESE INDUSTRIAL STANDARDS COMMITTEE. JIS G3506: **High carbon steel wire rods**. Tokyo: Japanese Standards Association, 2017.

JARRETA, D. D. Niobium micro-alloyed high carbon steel wires: innovative solution for bridges and infrastructure. **SE AISI Quarterly Journal**, p. 29-36, 2017.

KANG, S.; KIM, M.; LEE, S.-J. Microstructural and mechanical characteristics of novel 6% Cr cold-work tool steel. **Metals**, v. 7, n. 1, artigo 12, 2017.

KOZESCHNIK, E. **Modeling solid-state precipitation**. New York: Momentum Press, 2013.

KRAUSS, G. **Steels: processing, structure and performance**. Ohio: ASM International, Materials Park, 2005.

LELIS, A. J. D. **Proposição e avaliação da eficácia de um método de contraste por oxidação**

subcrítica para revelação de grãos austeníticos prévios em aços. 2022. 42 f. Monografia (Graduação em Engenharia Metalúrgica) - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2022.

MIYAMOTO, G.; KARUBE, Y.; FURUHARA, T. Formation of grain boundary ferrite in eutectoid and hypereutectoid pearlitic steels. **Acta Materialia**, v. 103, p. 370-381, 2016.

MODI, O. P.; DESHMUKH, N.; MONDAL, D. P.; JHA, A. K.; YEGNESWARAN, A. H.; KHAIRA, H. K. Effect of interlamellar spacing on the mechanical properties of 0.65% C steel. **Materials Characterization**, p. 347-352, 2001.

MOREIRA, L. P. **Influência de tratamentos térmicos na resistência à fadiga e ao desgaste de um aço alto carbono microligado ao Nb e V de aplicação ferroviária.** 162 p. Tese (Rede Temática de Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2019.

OLIVEIRA, F. G. **Modelo matemático da evolução microestrutural de fio-máquina microligado ao nióbio laminado a quente.** 129 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

PERNACH, M. Application of the mixed-mode model for numerical simulation of pearlitic transformation. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 28, n. 5, p. 3136-3148, 2019.

PESSOA, R. A. **Efeito do nióbio no comportamento mecânico de um aço alto carbono utilizado em concreto protendido.** 2022. 64 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2022.

PORCARO, R. R.; FARIA, G. L.; GODEFROID, L. B.; APOLONIO, G. R.; CÂNDIDO, L. C.; PINTO, E. S. Microstructure and mechanical properties of a flash butt welded pearlitic rail. **Journal of Materials Processing Technology**, p. 20-27, 2019.

RAY, A. Niobium microalloyed in rail steels. **Materials Science and Technology**, Cambridge, p. 1-17, 2017.

RODRIGUES, K. F.; FARIA, G. L. Characterization and prediction of continuous cooling transformations in rail steels. **Materials Research**, p. 1-13, 2021.

SILVA, A. L. da C. e; MEI, P. R. **Aços e ligas especiais.** 4. ed. São Paulo: Blucher, 2021.

SILVA, F. A. **Efeito do resfriamento controlado após laminação a quente nas propriedades mecânicas e na microestrutura de um fio-máquina de aço alto carbono com cromo.** 82 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

SPANOS, G.; KRÁL, M. V. The proeutectoid cementite transformation in steels. **International Materials Reviews**, v. 54, n. 1, p. 19-47, 2009.

TONG, W. *et al.* Effect of trace niobium on the microstructure and properties of full-pearlite steel used in the high-strength hypereutectoid wire rods. **Journal of Materials Research and Technology**, 2024.

VERÍSSIMO, G. S.; JÚNIOR, K. M. L. C. **Concreto protendido: fundamentos básicos.** 4. ed. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1998.

YIN, J.; HILLERT, M.; BORGSTAM, A. Morphology of proeutectoid ferrite. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 48, p. 1425-1442, 2017.

ZENER, C. Kinetics of the decomposition of austenite. **American Institute of Mining and Metallurgical Engineers**, p. 550-583, 1946.

ZHANG, C.; LIU, Y.; ZHOU, L.; JIANG, C. Secondary hardening, austenite grain coarsening and surface decarburization phenomenon in Nb-bearing spring steel. **Journal of Iron and Steel Research International**, p. 47-51, 2012.

ZHANG, F. *et al.* Study on the nucleation and growth of pearlite colony and impact toughness of eutectoid steel. **Metals**, v. 9, n. 11, artigo 1133, 2019.